SYNTHESE STERISCH GEHINDERTER ALKYLBIPHENYLE ALS MODELLSUBSTANZEN ZUM NMR-SPEKTROSKOPISCHEN NACHWEIS VON RINGSTROMANISOTROPIEEFFEKTEN UND SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNG DER TERT.-BUTYLIERUNG VON BIPHENYL

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
MICHAEL BEYER
aus Leonberg

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536516_0025

SYNTHESE STERISCH GEHINDERTER ALKYLBIPHENYLE ALS MODELLSUBSTANZEN ZUM NMR-SPEKTROSKOPISCHEN NACHWEIS VON RINGSTROMANISOTROPIEEFFEKTEN UND SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNG DER TERT.-BUTYLIERUNG VON BIPHENYL

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
MICHAEL BEYER
aus Leonberg

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1979
Dekan: Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Häfelinger
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rundel

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger in der Zeit von Januar 1976 bis Oktober 1978 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger,
danke ich herzlich für die Stellung des Themas, sein stetes Interesse und seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.
Ebenfalls gilt mein Dank dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer, für die Überlassung von Institutseinrichtungen und dem Land Baden-Württemberg für die Gewährung eines Graduierten-Stipendiums.

MEINEN ELTERN

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	2,4,6-Trialkylphenylgruppen als NMR-Sonden zum Nachweis von Ringstromanisotropieeffekten	6
1.	Synthesen der Verbindungen	6
1.1.	2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl	7
1.2.	2.4.6-Trineopentylbiphenyl	12
2.	Zur Konformation von Alkylbiphenylen	16
2.1.	Bestimmung des Verdrillungswinkels zwischen den Phenylringebenen	16
	a) Strukturuntersuchungen im festen Zustand	16
	b) Strukturuntersuchungen im gasförmigen Zustand	17
	c) Strukturuntersuchungen im gelösten und flüssigen Zustand	17
	d) Theoretische Berechnungen	20
2.2.	Konformation der Alkylgruppen	22
3.	Der diamagnetische Ringstrom	26
3.1.	Entstehung und Entwicklung des theoretischen Konzepts	26
3.2.	Die Tabellen von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion	31
3.3.	NMR-spektroskopischer Nachweis des diamagnetischen Ringstroms	33
3.3.1.	^{1}H-NMR-spektroskopischer Nachweis	33
3.3.2.	^{13}C-NMR-spektroskopischer Nachweis	35
4.	NMR-spektroskopische Untersuchung der Modellsubstanzen	38
4.1.	Abbildungen der Spektren	38
4.1.1.	^{1}H-NMR-Spektren	38
4.1.2.	^{13}C-NMR-Spektren	42

4.2.	Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen	48
5.	Auswertung der NMR-Meßergebnisse	53
5.1.	Bestimmung der Molekülkoordinaten der Modellsubstanzen im Zylinderkoordinatensystem	53
5.2.	Vergleich der theoretischen δ-Werte von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion mit experimentellen Werten	56
5.3.	Untersuchung der ^{13}C-NMR-Spektren	77
5.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	81
III.	Systematische Untersuchung der tert.-Butylierung von Biphenyl	82
1.	Zur Friedel-Crafts-Alkylierung von Biphenyl	82
2.	Durchführung der Alkylierungsreaktionen	87
3.	Untersuchung der Reaktionsprodukte	87
3.1.	Vorversuche zur Identifizierung der Komponenten	87
3.2.	Synthesen der Verbindungen	90
3.3.	Zuordnung der Peaks im Gaschromatogramm mit Hilfe der Standardverbindungen	94
4.	Chromatographische Trennung von Alkylbiphenylen	96
5.	Untersuchung der tert.-Butylierungsreaktionen	101
5.1.	Quantitative gaschromatographische Bestimmung der Produktzusammensetzungen	101
5.2.	Ergebnisse	103
5.2.1.	Vergleich von Katalysatoren	103
5.2.2.	Einfluß des Lösungsmittels	108
5.2.3.	Einfluß verschiedener Molverhältnisse : Biphenyl / tert.-Butylchlorid	111
5.2.4.	Variation der Temperatur	114

5.2.5.	Einwirkung von $AlCl_3$ auf 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl	114
IV.	Experimenteller Teil	117
1.	Allgemeines	117
1.1.	Geräte	117
1.2.	Chemikalien	118
1.3.	Sonstige Angaben	119
2.	Darstellung der 2,4,6-Trialkylbiphenyl-Derivate	120
2.1.	2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl	120
2.1.1.	Ausgangsverbindungen	120
2.1.1.1.	tert.-Butylchlorid	120
2.1.1.2.	1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol	120
2.1.1.3.	2-Nitro-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol	120
2.1.1.4.	2-Amino-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol	120
2.1.1.5.	2-Brom-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol	121
2.1.1.6.	Trimethylacetaldehyd	121
2.1.1.7.	2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-(3,7,)	122
2.1.1.8.	Triphenylcarbinol	123
2.1.1.9.	Triphenyl-methyl-tetrafluoroborat	123
2.1.1.10.	2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat	123
2.1.1.11.	2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphabenzol	124
2.1.2.	Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl	125
2.1.2.1.	Umsetzung von 2-Amino-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol mit NaOH und Benzol	125
2.1.2.2.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butyllithium mit Cyclohexanon	126
2.1.2.3.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphabenzol mit Benzalchlorid und Kalium-tert.-butylat	127
2.2.	2,4,6-Tri-tert.-butyl-2',4',6'-trimethyl-biphenyl	128

2.3.	2,4,6-Trineopentylbiphenyl	128
2.3.1.	Ausgangsverbindungen	128
2.3.1.1.	Methyl-neopentyl-keton	128
2.3.1.2.	1,3,5-Trineopentylbenzol	128
2.3.1.3.	2-Brom-1,3,5-trineopentylbenzol	129
2.3.1.4.	2-Nitro-1,3,5-trineopentylbenzol	129
2.3.1.5.	2-Amino-1,3,5-trineopentylbenzol	130
2.3.2.	Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Trineopentylbiphenyl	132
2.3.2.1.	Umsetzung von 2,4,6-Trineopentyl-phenyl-lithium mit Cyclohexanon	132
2.3.2.2.	Umsetzung von 2-Amino-1,3,5-trineopentyl-benzol mit NaOH und Benzol	132
2.3.2.3.	Umsetzung von Anilin mit Isoamylnitrit und 1,3,5-Trineopentylbenzol	134
2.4.	3,5-Di-tert.-butyl-2',4',6'-triisopropyl-biphenyl	134
3.	Darstellung der tert.-Butylbiphenyl-Derivate	135
3.1.	Ausgangsverbindungen	135
3.1.1.	3-tert.-Butylanilin	135
3.1.2.	3-tert.-Butyl-brombenzol	136
3.1.3.	4-tert.-Butylanilin	136
3.1.4.	3,5-Di-tert.-butylanilin	137
3.1.5.	3,5-Di-tert.-butyl-brombenzol	138
3.2.	tert.-Butylbiphenyl-Derivate	138
3.2.1.	3-tert.-Butylbiphenyl	138
3.2.2.	4-tert.-Butylbiphenyl	139
3.2.3.	3,5-Di-tert.-butylbiphenyl	139
3.2.4.	3,3'-Di-tert.-butylbiphenyl	140
3.2.5.	4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl	141
3.2.6.	Umsetzung von 4-tert.-Butylanilin mit Isoamylnitrit und tert.-Butylbenzol	142
3.2.7.	Umsetzung von 3,5-Di-tert.-butylanilin mit Isoamylnitrit und tert.-Butylbenzol	143
3.2.8.	3,3',5,5'-Tetra-tert.-butylbiphenyl	145

4. 2,4,7-Trinitrofluorenon-(9) 146

V. Zusammenfassung 147

VI. Literaturverzeichnis 149

I. Einleitung und Problemstellung

In allen bekannten modernen Lehrbüchern der organischen Chemie wird den "aromatischen" Verbindungen in einem gesonderten Kapitel Aufmerksamkeit geschenkt. Der Grund für diese Klassifizierung ist sicherlich nicht nur dem intensiven aromatischen Geruch von Benzol und "benzolähnlichen" Verbindungen zuzuschreiben.
Vor allem die auf chemisch experimentellem Gebiet gemachten Erfahrungen zeigten, daß sich diese in ihrem Reaktionsverhalten von den übrigen ungesättigten Verbindungen unterscheiden. Die Frage nach dem aromatischen Charakter von organischen Molekülen wurde Ausgangspunkt weiterer zahlreicher, zunehmend auch theoretischer Untersuchungen. Neben Reaktivitäts- und theoretischen Konzepten, unter denen vor allem die von E. Hückel abgeleitete, jedem Chemiker bekannte $(4n + 2)$-π-Regel hervorzuheben ist, hat sich die NMR-Spektroskopie als eine außerordentlich nützliche Methode zur Abgrenzung von Molekülen mit aromatischem gegenüber solchen mit nichtaromatischem Charakter erwiesen.

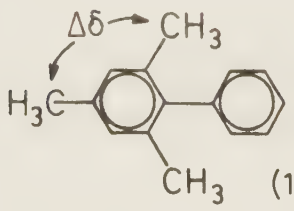
In den ^{1}H-NMR-Spektren von Benzol, seinen Derivaten und anderen aromatischen Verbindungen beobachtet man eine beträchtliche Niederfeldverschiebung der Resonanzsignale der exocyclischen Ringprotonen. Wegen der cyclischen Delokalisation der π-Elektronen wird unter dem Einfluß eines angelegten äußeren Magnetfeldes ein diamagnetischer Ringstrom induziert, dessen Feld das angelegte äußere Magnetfeld im Bereich der aromatischen Protonen verstärkt. Aus diesem Grund liegt deren Resonanz im Gegensatz zu olefinischen Protonen bei kleinerer äußerer Feldstärke.
Schon vor der Entdeckung des kernmagnetischen Resonanzphänomens im Jahre 1946 stellte man durch Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität an Benzoleinkristallen[1] fest, daß diese entlang der Achse, die senkrecht zur Ringebene gerichtet ist, einen größeren Wert hat als entlang den Achsen in der Ringebene.

Pauling[2] berechnete diese diamagnetische Anisotropie auf Grund der Annahme einer Larmor-Präzession der sechs π-Elektronen in p-Orbitalen der sechs Ringkohlenstoffatome. Im Laufe der Entwicklung der NMR-Spektroskopie stieg auch das Interesse, das durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Sekundärfeld eines Benzolringes genau zu berechnen, vor allem im Hinblick auf die Beeinflussung der NMR-Absorption von ^{1}H- oder ^{13}C-Kernen, die sich in der Umgebung des Benzolringes befinden.

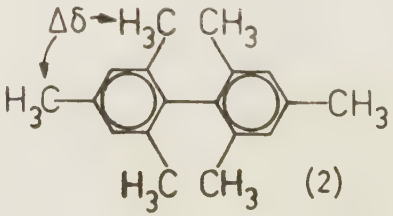
Erst durch den Einsatz von Computern wurde es zumutbar, die immer genauer und umfangreicher gewordenen Berechnungen dieses magnetischen Sekundärfeldes in möglichst vielen Punkten im Raum um den Benzolring durchzuführen. Solche Berechnungen wurden erstmals von Johnson und Bovey[3] und später, auf Grund eines noch etwas verbesserten theoretischen Modells, von Haigh und Mallion[4] in Form von Tabellen veröffentlicht. Die in beiden Arbeiten aufgeführten Werte stellen die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen durch das Sekundärfeld des Benzolringes beeinflußten und unbeeinflußten Protonenresonanzsignalen im NMR-Spektrum dar.

Derartige Ergebnisse fordern eine experimentelle, NMR-spektroskopische Überprüfung geradezu heraus. Die dazu nötigen Messungen lassen sich jedoch sinnvoll nur an Modellsubstanzen durchführen, die folgender Forderung gerecht werden: Der zu "messende" Phenylring muß an eine "Meßsonde" geknüpft sein, die das durch den aromatischen Ringstrom verursachte Sekundärfeld des Phenylringes weitgehend unbeeinflußt läßt, dieses aber gleichzeitig registriert.

Musso[5-7] beobachtete in den ^{1}H-NMR-Spektren von Verbindungen wie (1) und (2) eine im Vergleich zum p-Methylprotonen-

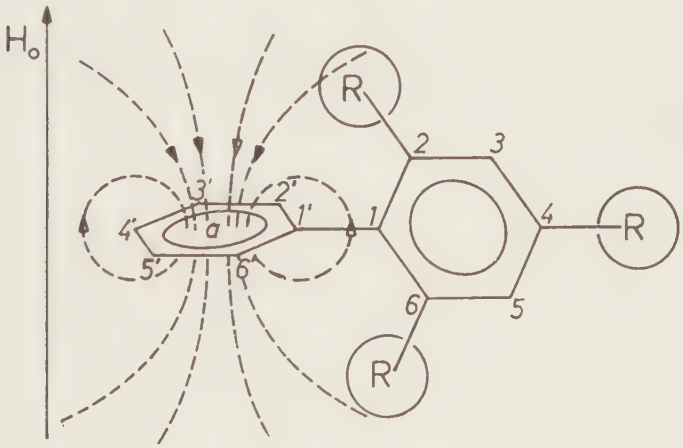


(1)



(2)

signal der Mesitylgruppe auftretende Hochfeldverschiebung $\Delta\delta$ des Signals der o,o'-Methylprotonen. Dies läßt sich auf Grund der bisherigen Kenntnisse über die diamagnetische Anisotropie von Benzol nur dahingehend deuten, daß wegen der o-Methylsubstituenten aus sterischen Gründen keine planare Anordnung der beiden Phenylringebenen zueinander möglich ist und die o-Methylgruppen daher in den abschirmenden Teil des Sekundärfeldes beim Phenylring ragen, während die p-Methylgruppe davon weitgehend unbeeinflußt bleibt.



Daß sich die beobachtete Hochfeldverschiebung eindeutig auf einen Ringstromanisotropieeffekt zurückführen läßt, konnte von Häfelinger, Hack und Westermayer[8-10] durch ^{1}H-NMR-Messungen an 40 verschiedenen monosubstituierten Mesitylenderivaten mit Substituenten ohne Ringstromanisotropieeffekt bewiesen werden. Die Aufspaltungen zwischen o,o'-und p-Methylgruppensignalen (in CCl_4 und $CDCl_3$) liegen zwischen + 0,17 und - 0,42 ppm und sind damit deutlich durch eine Lücke von den bei mesitylsubstituierten Aromatenringsystemen beobachteten positiven Aufspaltungen (> 0,30 ppm) getrennt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen soll nun versucht werden, NMR-Ringstromsonden in Form von 2,4,6-Trialkylphenylresten an Benzol zu knüpfen, um auf diesem Weg zu einem Vergleich experimenteller Differenzen der chemischen Verschiebung entsprechender o,o'- und p-Alkylprotonen mit den tabellierten theoretischen Werten von Haigh-Mallion und Johnson-Bovey zu gelangen. Durch die Wahl verschieden großer oder verzweigter Alkylreste (R = Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl-, Neopentyl-) sollte ein mehr oder weniger weites Eindringen von o,o'-Alkylprotonen in den Anisotropiekegel des benachbarten Phenylringes erreicht werden. Mit der Synthese und NMR-spektroskopischen Messung von 2,4,6-Triethylbiphenyl (3) und 2,4,6-Triisopropylbiphenyl (4) wurde hierzu schon Vorarbeit geleistet[11].

Die durchzuführenden Untersuchungen erfordern jedoch die genaue Kenntnis der Konformationen aller Verbindungen unter den NMR-Meßbedingungen. Neben dem Verdrillungswinkel zwischen den Phenylringebenen ist vor allem die Konformation der Alkylgruppen von entscheidender Bedeutung. Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren könnten hierbei, im Hinblick auf ein mögliches Einfrieren von intramolekularen Rotationen, Auskunft darüber geben, wie die o,o'-Alkylgruppen im Anisotropiekegel des benachbarten Phenylringes und im Vergleich zu der an denselben Ring gebundenen p-Alkylgruppe angeordnet sind.

Als Ergänzung der ^{1}H-NMR-Spektren sollten ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen am Kohlenstoffgrundgerüst der Modellsubstanzen weitere Hinweise auf deren konformative und elektronische Eigenschaften liefern, was sich in einer deutlichen Beeinflussung der Signallagen im Spektrum äußern müsste.

Weiterhin böten die ^{13}C-Signalverschiebungen zwischen entsprechenden o,o'- und p-Alkyl-C-Atomen der Verbindungen eine wichtige experimentelle Grundlage für die Diskussion darüber, ob sich die ^{13}C-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Ringstromanisotropieeffekten eignet.

Abgesehen von den theoretischen Gesichtspunkten, die eine

quantitative Beschreibung der ab- und entschirmenden Einflüsse des Anisotropiekegels eines Phenylringes liefert, könnten die tabellierten Ergebnisse von Haigh-Mallion und Johnson-Bovey als wertvolle Unterstützung bei der Konformationsanalyse von Molekülen, denen ein Benzolring inkorporiert ist, dienen.

Im Zusammenhang mit der Synthese der 2,4,6-Trialkylbiphenyle drängte sich die Frage auf, welche Produkte bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Biphenyl entstehen.
Die in der Literatur vereinzelt erwähnten Alkylierungsreaktionen wurden, bis auf wenige Ausnahmen, in größerem Maßstab und unter relativ extremen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb versucht werden, systematische Alkylierungen von Biphenyl im Hinblick auf folgende Fragestellungen durchzuführen:
Wie wird der Ort der Alkylsubstitution und das Ausbeuteverhältnis zwischen den entstehenden Isomeren beeinflußt bei:

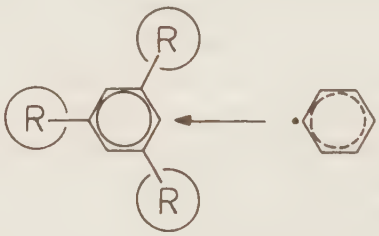
a) Variation des stöchiometrischen Verhältnisses von Reaktionspartnern und Katalysator
b) Verwendung verschiedener Katalysatoren
c) Änderung der Reaktionstemperatur
d) Abbruch der Reaktion nach verschieden langen Reaktionszeiten (kinetische und thermodynamische Kontrolle)
e) Variation des Lösungsmittels

Die Forderung nach ausreichender Reaktivität auch bei noch milden, gut steuerbaren Reaktionsbedingungen wird, was die Wahl des Alkylierungsmittels betrifft, von tert.-Butyl-halogenid oder -alkohol am besten erfüllt, da sich das tert.-Butyl-Kation relativ leicht bildet.
Eine systematische tert.-Butylierung von Biphenyl ist bisher nicht beschrieben worden. Die Isolierung, Identifizierung und quantitative Analyse der Reaktionsprodukte ist das Ziel intensiver gas- und flüssigchromatographischer Untersuchungen in analytischem und präparativem Maßstab.

II. 2,4,6-Trialkylphenylgruppen als NMR-Sonden zum Nachweis von Ringstromanisotropieeffekten

1. Synthesen der Verbindungen

Von den in der chemischen Literatur erwähnten prinzipiellen Synthesemöglichkeiten für asymmetrisch substituierte Biphenylderivate wurde die Gomberg-Bachmann-Reaktion erfolgreich zur Darstellung von 2,4,6-Triethylbiphenyl (3) und 2,4,6-Triisopropylbiphenyl (4) angewandt[11]. Hierbei wurde jeweils die wäßrige, salzsaure Lösung von diazotiertem Anilin mit überschüssigem 1,3,5-Triethyl- bzw. 1,3,5-Triisopropylbenzol in heterogener Phase durch Zutropfen von wäßriger NaOH bei 0°C zur Reaktion gebracht. Erwartungsgemäß sind die Ausbeuten sehr gering, da die Biaryl-Kupplung mit zunehmender Größe der Alkylsubstituenten im benzolischen Reaktionspartner sterisch gehindert wird.



(3) wurde in 2 %, (4) sogar nur in weniger als 1 % Ausbeute erhalten. Versucht man, 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl (5) und 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6) auf gleiche Weise darzustellen, so sind zwei wesentliche Nachteile zu berücksichtigen:

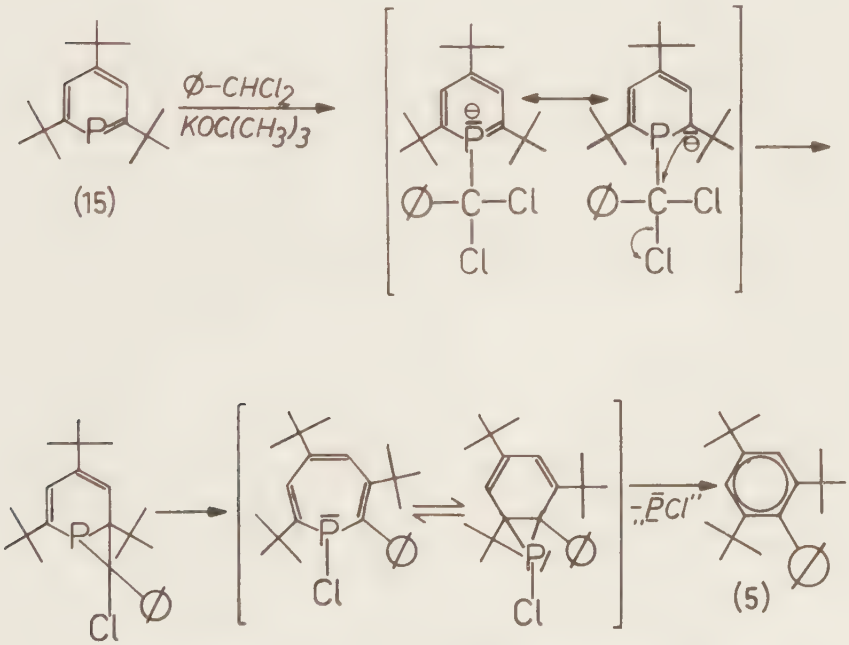
a) Die beträchtliche Größe der Alkylsubstituenten R behindern den Angriff des Phenylradikals auf den Benzolring erheblich.

b) (5) und (6) liegen beide in fester Form vor (Fp. 72°C und 76°C). Die ohnehin nachteiligen heterogenen Reaktionsbedingungen werden dadurch drastisch verschlechtert.

Da der zu erwartende große Aufarbeitungsaufwand angesichts verschwindend kleiner Ausbeuten nicht lohnenswert erschien, wurde auf diese Synthesemöglichkeit verzichtet.

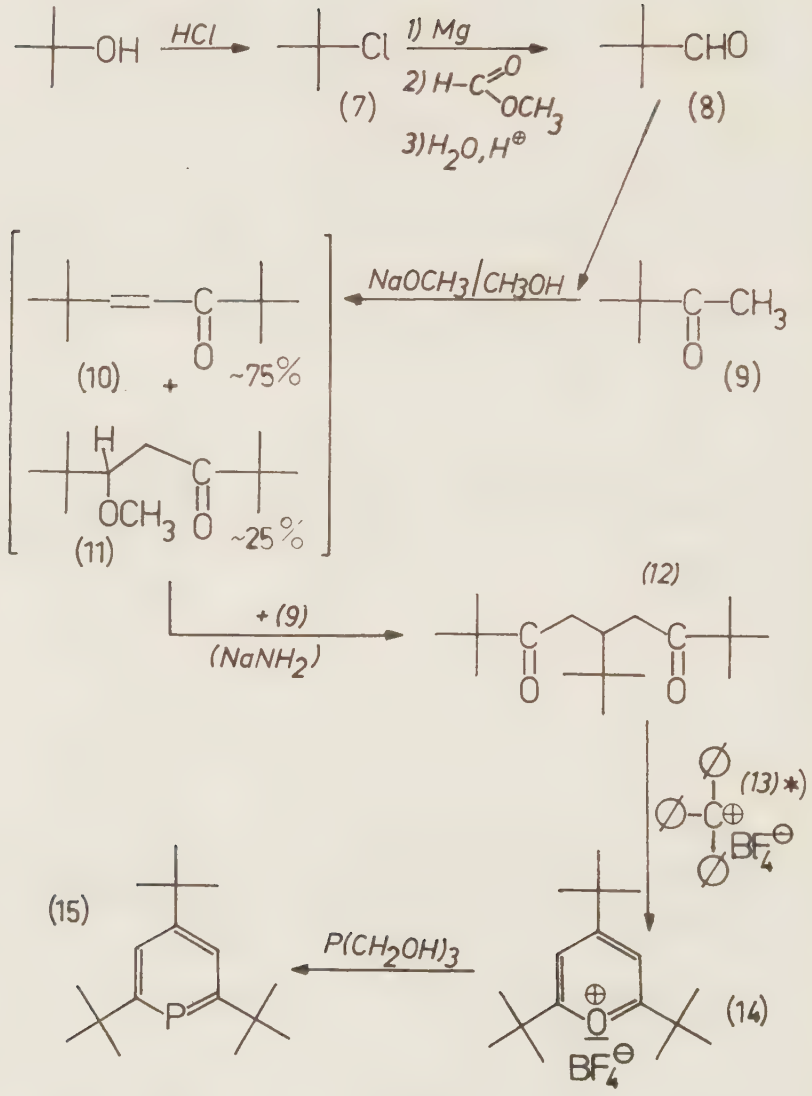
1.1. 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl (5)

(5) wird in der Literatur bereits erwähnt. Die von Märkl und Merz[12] beschriebene Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphabenzol (15) mit Benzalchlorid und Kalium-tert.-butanolat führt zu (5) in 64 % Ausbeute. Die Autoren schlagen folgenden Reaktionsmechanismus vor:



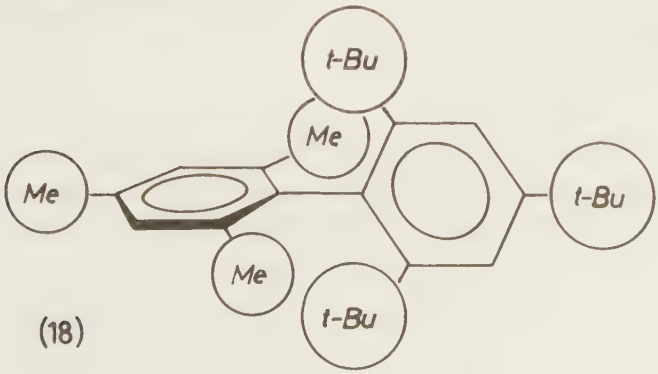
(15) läßt sich nur über einen umfangreichen Syntheseweg erhalten. Auf dem von Dimroth und Mach[13] beschriebenen Weg (Syntheseschema 1) erhält man 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat (14), Ausgangsverbindung für die Darstellung von (15).

Syntheseschema 1:



Rundel[14] erhielt 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat (17) über dieselben Zwischenprodukte, jedoch mit Änderungen in der Durchführung einzelner Syntheseschritte.
Die Umsetzung des Aldehyds (8) mit Pinakolon (9) erfolgte mit Hilfe von Magnesium-methylanilid anstatt Natriummethylat, wobei das α,β-ungesättigte Keton (10) isoliert und in gereinigter Form weiterverarbeitet wurde. Die Darstellung von (17) erfolgte mit Triphenylmethyl-perchlorat.
In dieser Arbeit wurde der von Dimroth und Mach[13] beschriebene Syntheseweg nachgearbeitet.
Für die Umsetzung des Phosphabenzols (15) zum Biphenyl (5) wird in der Literatur[12] keine Beschreibung der Reaktionsbedingungen gegeben. Bei der versuchten Nacharbeitung wurde die Reaktion heterogen in Benzol durchgeführt und sowohl dünnschicht- als auch gaschromatographisch verfolgt. Erst bei Verwendung eines großen Überschusses von Kalium-tert.-butanolat und nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 100°C konnte im Gaschromatogramm ein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab (5) in 31 % Ausbeute. Auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zum Erreichen der Literaturausbeute (64 %) wurde verzichtet.

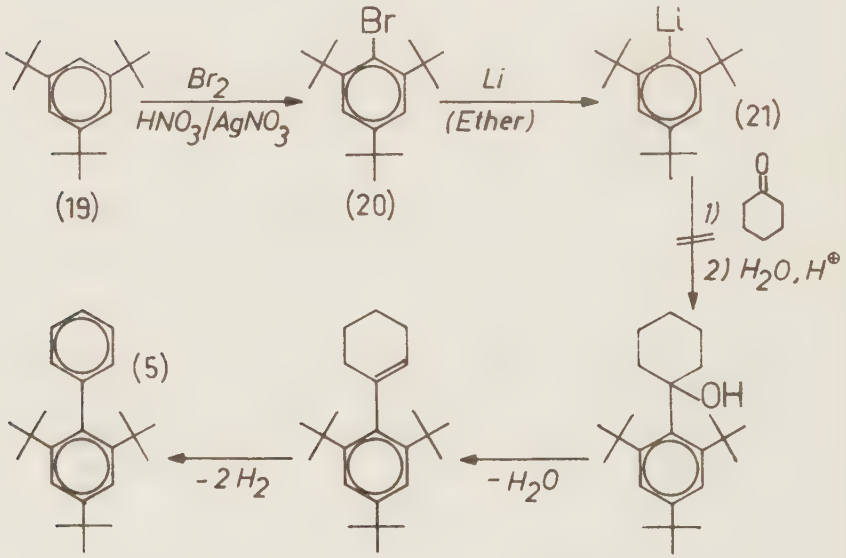
Auf dem oben beschriebenen Weg wurde durch Verwendung von 2,4,6-Trimethyl-benzalchlorid (Mesitalchlorid) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2',4',6'-trimethyl-biphenyl (18) ein Molekül synthetisiert, welches sich durch starke sterische Hinderung auszeichnet:



(18)

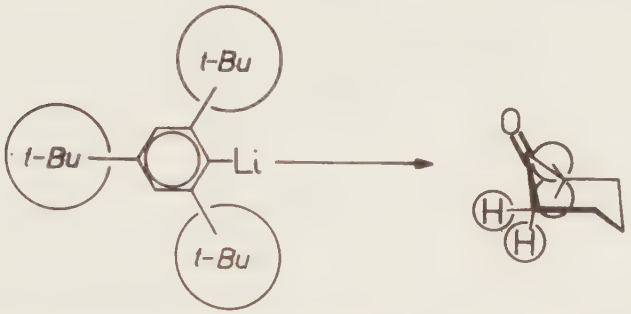
Unabhängig von der oben beschriebenen Synthese wurde vorher versucht, (5) mit Hilfe zweier anderer Methoden auf einfachere Weise darzustellen.

Die Umsetzung von Aryl-magnesium- oder Aryl-lithium-verbindungen mit cyclischen Ketonen, Dehydratisierung der entstehenden Carbinole und nachfolgende Dehydrierung wurde bereits mehrfach zur Darstellung von Biarylderivaten verwendet[15-17].
Der Versuch, diese Methode auf die Darstellung von (5) anzuwenden, scheiterte bereits an der Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenyllithium (21) mit Cyclohexanon:

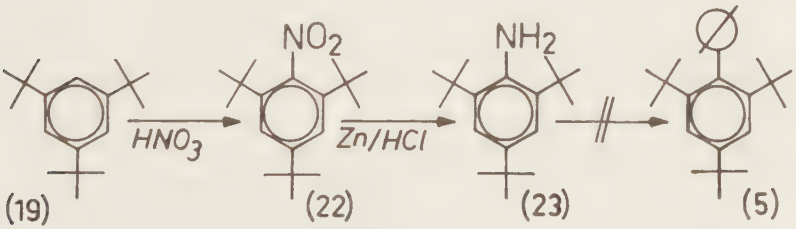


Im Reaktionsgemisch konnte mittels Dünnschicht- und Gaschromatographie neben unumgesetzter Bromverbindung (20) ca. 50 % 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol (19) nachgewiesen werden.

Der Grund für das Versagen der Reaktion scheint in der sterischen Hinderung des nucleophilen Angriffs auf die Ketogruppe zu liegen:



Ein im hiesigen Arbeitskreis schon durchgeführter Versuch[18], (5) durch Gomberg-Bachmann-Reaktion von diazotiertem 2-Amino-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol (23) mit Benzol und NaOH zu erhalten, schlug fehl. Neben den bei dieser Reaktion stets auftretenden farbigen Azoverbindungen konnte lediglich 2-Chlor-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol (24) nachgewiesen werden. Eine Nacharbeitung führte zum gleichen Ergebnis. Es entstanden 13 % der Chlorverbindung (24).

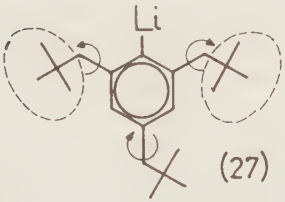


1.2. 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6)

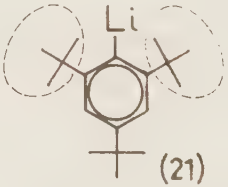
1,3,5-Trineopentylbenzol (25), Ausgangsverbindung von zahlreichen weiteren 1,3,5-Trineopentylphenyl-derivaten, wurde erstmals von Martinson sowohl durch Trimerisierung von Methyl-neopentylketon (26) mit Natriumhydrid[19] als auch durch Reduktion von Tripivaloylbenzol[20] dargestellt. (6) ist bisher in der Literatur nicht erwähnt worden.

Die Darstellung von (6) wurde zunächst auf zwei oben schon für die Synthese von (5) begonnenen Wegen versucht.

Beim Umsetzen von 2,4,6-Trineopentylphenyl-lithium (27) mit Cyclohexanon wurden neben der Ausgangsverbindung, 2-Brom-1,3,5-trineopentylbenzol (28) nur ca. 50 % (25) isoliert, obwohl die sterischen Verhältnisse wegen der Beweglichkeit der Neopentylreste günstiger sein sollten als bei den entsprechenden tert.-Butyl-verbindungen:



(27)



(21)

Das in beiden Fällen gefundene 1,3,5-Trialkylbenzol deutet darauf hin, daß die Aryl-lithium-verbindung zwar jeweils in befriedigender Ausbeute entstanden sein muß, diese aber wegen der nicht stattgefundenen Reaktion mit Cyclohexanon bei der Hydrolyse wie folgt zersetzt wurde:

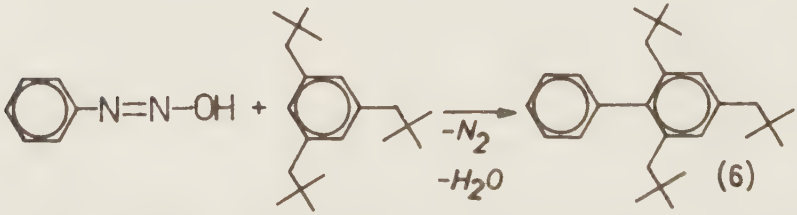
$$Ar\text{-}Li + H_2O \longrightarrow Ar\text{-}H + LiOH$$

Die Darstellung der Ausgangsverbindung für die Gomberg-Bachmann-Reaktion, 2-Amino-1,3,5-trineopentylbenzol (29)[21], erfolgte nach dem gleichen Syntheseprinzip wie im Falle von (23). Die Nitrierung von (25) wurde nicht, wie in der Literatur[22] angegeben, mit 90 % iger HNO_3 in Nitromethan, sondern in Eisessig/Acetanhydrid durchgeführt. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus MeOH. Auf diese Weise ließ sich die Ausbeute erheblich verbessern (88 % statt 77 %[22]). Die Reduktion mit Zink und HCl ergab 85 % (29), eine in der Literatur[21] ohne weitere Angaben über Synthese und Eigenschaften erwähnte Substanz.
Bei der Umsetzung von diazotiertem (29) mit NaOH und überschüssigem Benzol entstand nicht das gewünschte (6).
Auf Grund von NMR- und Massenspektren konnten folgende Reaktionsprodukte identifiziert werden:

a) 2,2-Dimethyl-4,6-dineopentylindan[21]
b) 2,2',4,4',6,6'-Hexaneopentylazobenzol

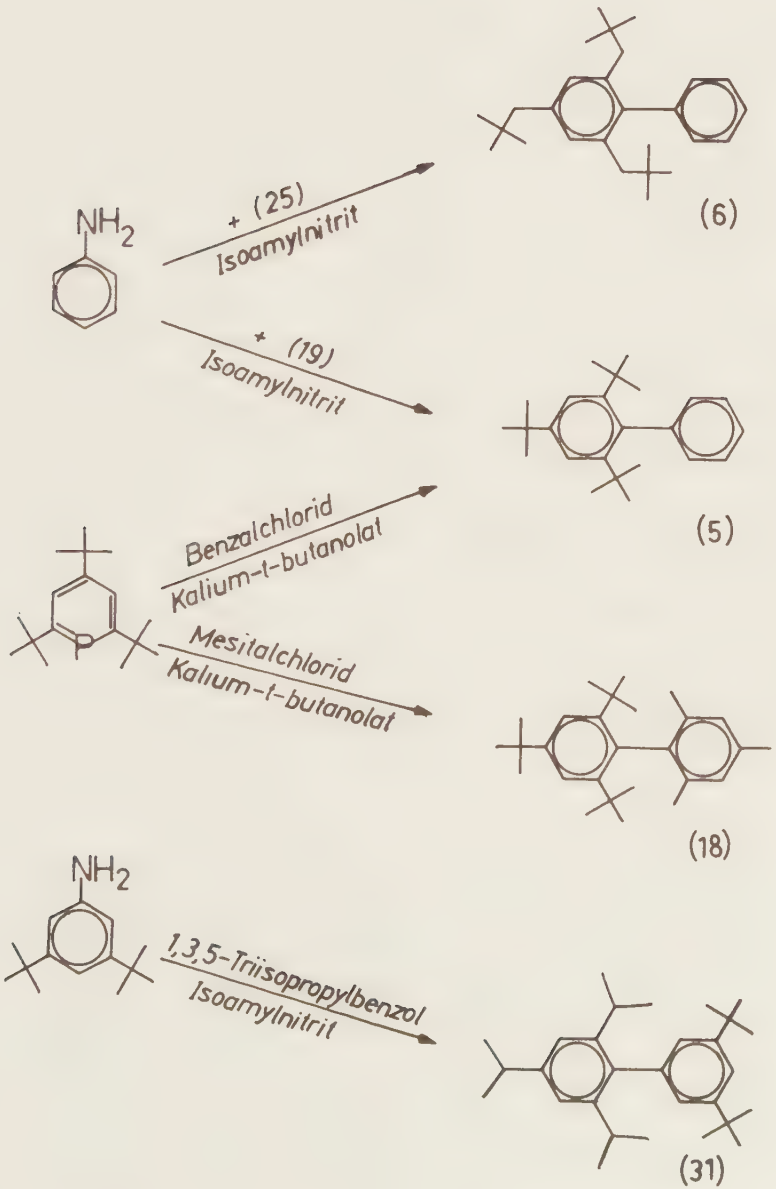
Die Mißerfolge beim Versuch, (5) und (6) durch Gomberg-Bachmann-Reaktion der diazotierten Aniline (23) und (29) mit NaOH in Benzol darzustellen, zeigen, daß die reaktive Position am Phenylring durch die Alkylreste in o-Stellung abgeschirmt wird und deshalb keine Reaktion mit dem Lösungsmittel, Benzol, stattfindet. Nach der Stickstoffabspaltung tritt entweder eine Reaktion des entstehenden Radikals mit dem Anion des Diazoniumsalzes, wie das Auftreten von (24) zeigt, ein, oder es wird, wie im Falle der Neopentylverbindung, ein intramolekularer Ringschluß beobachtet, wobei das 1,3,5-Trineopentylphenyl-radikal mit einer der Neopentylgruppen reagiert. Die Bildung des Fünfringes könnte durch dessen relativ geringe Spannung erklärt werden, da die analoge Reaktion mit einer tert.-Butylgruppe unter Bildung eines Vierringes nicht nachgewiesen werden konnte.
Bei der Reaktion von diazotiertem 2-Amino-1,3,5-trimethylbenzol mit NaOH[23] oder Pyridin[24,25] wird 5,7-Dimethylindazol gebildet.

Ausgehend von diesen Annahmen wurde deshalb versucht, nicht von (29) auszugehen, sondern umgekehrt, Anilin mit dem Kohlenwasserstoff (25) umzusetzen. Abweichend von der oben beschriebenen "klassischen" Gomberg-Bachmann-Reaktion wurde die Umsetzung mit Isoamylnitrit in homogener Phase durchgeführt. Cadogan[26] berichtete 1962 über die erstmalige Anwendung dieser Methode auf die Synthese von Biarylen. Hierbei wurden das aromatische Amin, der benzolische Reaktionspartner und Pentylnitrit mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Ausbeuten dieser einstufigen Synthesevariante liegen, bei sterisch nicht gehinderten Reaktionspartnern, zwischen 30 % und 50 %.
Bei dem hier durchgeführten Versuch wurden (25) und Anilin auf 80°C erhitzt. In die bei dieser Temperatur vorliegende Schmelze wurde unter Rühren Isoamylnitrit getropft und die Mischung 12 Std. bei 100°C gehalten. Nach der chromatographischen Entfernung von überschüssigem (25) konnten durch Sublimation 2 % (6) erhalten werden.



Auf demselben Syntheseweg wurden durch Reaktion von 3,5-Di-tert.-butylanilin (30), 1,3,5-Triisopropylbenzol und Isoamylnitrit 1,4 % 3,5-Di-tert.-butyl-2',4',6'-triisopropyl-biphenyl (31) erhalten.
In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob mit dieser Methode auch das sterisch ungünstige (5) erhältlich ist. Die Umsetzung von Anilin, Isoamylnitrit und (19) ergab unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen 1 % (5), wie gaschromatographisch ermittelt wurde.

Syntheseschema 2: Darstellung von (5), (6), (18) und (31)



2. Zur Konformation von Alkylbiphenylen

Die wichtigste Voraussetzung für die experimentelle Prüfung der Tabellen von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion ist die genaue Kenntnis der Konformationen der dazu als Modellsubstanzen verwendeten 2,4,6-Trialkylbiphenyle.
Konformative Betrachtungen an Biphenylderivaten sind in erster Linie mit der Frage nach dem Verdrillungswinkel zwischen den Phenylringebenen verbunden. Je nach Aggregatzustand bietet sich eine Reihe von Meßmethoden an, deren Anwendung zu sowohl konkreten Werten ϕ als auch vergleichenden Abschätzungen geführt hat.
Ein weiteres zu lösendes Problem ist die konformative Anordnung der Alkylsubstituenten, besonders im Hinblick auf die Stellung zum unsubstituierten Phenylring.
Betrachtet man bisher durchgeführte Strukturuntersuchungen, so ergibt sich folgendes Bild :

2.1. Bestimmung des Verdrillungswinkels zwischen den Phenylringebenen

a) Strukturuntersuchungen im festen Zustand

Röntgenstrukturuntersuchungen an unsubstituiertem Biphenyl[27], 4,4'-Difluorbiphenyl[28] und 4,4'-Dihydroxybiphenyl[29] zeigten, daß bei diesen Verbindungen die Phenylringebenen im Kristallzustand koplanar ($\phi = 0^{\circ}$) angeordnet sind.
Zum gleichen Ergebnis gelangte Suzuki[30] durch UV-Messungen an festem Biphenyl in Form von KCl-Presslingen.
Beim 4-Nitro[31] und 4,4'-Dinitrobiphenyl[32] beträgt der Verdrillungswinkel 33°, während beim 4,4'-Dimethylbiphenyl ein Winkel von $36\text{-}40^{\circ}$ gemessen wurde[33].
Die koplanare Anordnung der Phenylringebenen wird, wie der Unterschied zu den anderen 4,4'-disubstituierten Biphenylderivaten zeigt, möglicherweise durch eine vorteilhafte Packung im Kristall hervorgerufen.

Häfelinger und Strähle[34] stellten beim 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl einen Verdrillungswinkel von 84 ± 1° fest, eine Folge der großen sterischen Hinderung durch die Methylgruppen in 2'- und 6'-Stellung.

b) Strukturuntersuchungen im gasförmigen Zustand

Elektronenbeugungsexperimente ergaben bei unsubstituiertem Biphenyl einen Verdrillungswinkel von 42°[35]. Auch durch UV-Messungen von Biphenyl-Dampf zwischen 170° und 520° wurde ein Wert von ca. 40-43° ermittelt[30].
Im allgemeinen wurde bei vergleichenden Untersuchungen im Kristallzustand ein kleinerer Verdrillungswinkel beobachtet als im Gaszustand (Decafluorbiphenyl : Kristall[36] 62°, Gas[37] 70°; 2,2'-Dichlorbiphenyl : Kristall[38] 68°, Gas[38] 73,5°). Auffallend ist das Ergebnis einer im hiesigen Arbeitskreis[39] an 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl durchgeführten Elektronenbeugung insofern, als hierbei, verglichen mit der entsprechenden Jodverbindung, erstmalig ein kleinerer Verdrillungswinkel im Gaszustand (ϕ = 77,5°) als im Kristallzustand (4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl : ϕ = 84 ± 1° [34]) beobachtet werden konnte. Packungseffekte, die eine stärkere intramolekulare Winkeldeformation zugunsten einer geordneten Gitterstruktur im Kristall bewirken, können als Erklärung herangezogen werden.

c) Strukturuntersuchungen im gelösten und flüssigen Zustand

Während die Bestimmung der Molekülgeometrie im Kristall- oder Gaszustand experimentell direkt durch Röntgenstrukturbestimmung oder Elektronenbeugung möglich ist, sind Aussagen über den Verdrillungswinkel in flüssiger Phase oder in Lösung meist nur mit indirekten experimentellen Methoden möglich.
Direkte Strukturbestimmungen in Lösung wurden bisher nur NMR-spektroskopisch in nematischer Phase durchgeführt. Der Verdrillungswinkel könnte allerdings durch die orientierte

Einlagerung im flüssig-kristallinen Lösungsmittel beeinfluβt sein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaβt.

Tab. 1 : Verdrillungswinkel von Biphenylderivaten in nematischer Phase

Verbindung -biphenyl	ϕ (Grad)	Lösungsmittel +)	Lit.
4,4'-Dichlor-	38 ± 7	a)	40)
"	31,8 ± 0,03	b)	41)
"	35,3 ± 0,7	b)	41)
3,3',5,5'-Tetrachlor-	34° 20'	c)	42)
"	35,4 ± 0,1	b)	41)
3,4,4',5-Tetrabrom-	33° 35'	d)	43)
"	32,5 ± 0,05	b)	41)
4-Brom-2',4',6'-trichlor-	68,1 ± 0,4	b)	41)
4-Brom-2',6'-dichlor-	68,3 ± 0,5	b)	41)
"	67,4 ± 0,5	b)	41)
2,2',4',6'-Tetrabrom-	69,6 ± 0,6	b)	41)
2,4',6-Tribrom-	71,7 ± 0,7	b)	41)
"	69,8 ± 0,8	b)	41)
4-Brom-2',6'-dijod-	77,6 ± 2,2	b)	41)
"	77,1 ± 3,7	b)	41)

+) a) N-(p-Methoxybenzyliden)-p'-n-butylanilin
b) Mischung aus N-(p-Ethoxybenzyliden)-p'-n-butylanilin und "Nematic Mixture" (Eastman)
c) 4,4'-bis-n-Hexyloxyazoxybenzol
d) 4-n-Butyl-methoxyazoxybenzol

Zahlreiche Meßmethoden wurden zur indirekten Bestimmung der Konformation angewandt. Bei der Auswertung von UV-Spektren ermittelte Suzuki den Verdrillungswinkel von Biphenyl[30] und verschiedenen o-Alkylbiphenylen[44] aus der Lage der Konjugationsbande mit Hilfe einfacher LCAO-MO-Rechnungen. Die Messungen in Lösung ergaben folgende Ergebnisse (Tabelle 2) :

Tab. 2 : Verdrillungswinkel von Biphenylderivaten in Lösung aus UV-spektroskopischen Untersuchungen[30)44)]

Verbindung	ϕ (Grad)
Biphenyl	22 ± 4
o-Methylbiphenyl	58
o-Ethyl-, o-n-Propyl-, o-Isopropyl-, o-n-Butylbiphenyl	60,7
o,o'-Dimethylbiphenyl	70
o,o'-Diethyl-, o,o'-Diisopropylbiphenyl	70,3

Für flüssiges Biphenyl wurde ein Wert von 18° erhalten[45].

Die Bestimmung der anisotropen Polarisierbarkeit aus der Depolarisation des Rayleigh-Streulichtes[46] ergab für gelöstes Biphenyl ϕ = 31° und für verschiedene substituierte Derivate des Biphenyls Verdrillungswinkel zwischen 14° und 62°.
Das ESR-Spektrum des Biphenylradikalanions in Lösung lieferte ϕ = 38°[47].
Die Auswertung des ^{1}H-NMR-Spektrums von Biphenyl[48,49] führte dagegen zur Annahme nahezu frei rotierender Ringsysteme. Ein Vergleich von ^{19}F-NMR-Verschiebungen im Spektrum von Decafluorbiphenyl[50] mit HMO-Berechnungen ergab einen Verdrillungswinkel von 50°.
Eine koplanare Konformation für Biphenyl in Lösung wurde aus der Bestimmung der Kerr-Konstanten[51] und der Cotton-Mouton-Konstanten[52] abgeleitet.

Die Schwingungsspektren (IR und Raman) deuten auf eine nichtplanare Anordnung der Phenylringe mit $\phi = 31 \pm 2^{\circ}$ beim Biphenyl in Lösung oder in der Schmelze hin[53]. Die Photoelektronenspektren gasförmiger Biphenylderivate erlauben mittels einer empirischen Korrelation zwischen zwei MO-Ionisierungsenergiebanden mit ϕ einen Rückschluß auf entsprechende Verdrillungswinkel[54]. Die größten Werte zeigen nach dieser Untersuchung das 2,2'-Dimethylbiphenyl ($78 \pm 2^{\circ}$) und das 2-Jodbiphenyl ($82 \pm 4^{\circ}$).

d) Theoretische Berechnungen

Die Variation der Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel wurde nach mehreren quantenmechanischen Näherungsverfahren, allerdings mit stark divergierenden Ergebnissen, untersucht (Zusammenstellung der Resultate in Tabelle 3, S.21).

Auf Grund der oben erläuterten, bisher durchgeführten Konformationsbestimmungen müßten die Verdrillungswinkel der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten 2,4,6-Trialkylbiphenyle im Bereich von $70 - 85^{\circ}$ liegen.
Im Falle von 2,4,6-Tri-tert.butyl-2',4',6'-trimethylbiphenyl kann man, wie bei Bimesityl, wegen der extremen sterischen Verhältnisse eine Verdrillung von 90° annehmen.

Tab. 3 : Ermittlung des Torsionsminimums ϕ_{min} nach verschiedenen quantenchemischen Näherungsverfahren

Verbindung	Methode[a)]	1-1'-Bindungslänge (Å)	ϕ (Grad)	Lit.
Biphenyl	HMO + NBI	1,51	35	55)
"	HMO + NBI	1,49	30	56)
"	PPP + NBI	1,49	25	56)
"	PPP + NBI	1,48	30	57)
"	PPP + NBI	1,49	35 - 40	58)
"	PPP + NBI	1,49	40	59)
"	EHT	1,48	50	57)
"	EHT	1,50	66	60)
"	CNDO/2	1,50	90	61)
"	CNDO/2	1,49	90	62)
"	CNDO/2[b)]	1,54[b)]	42	63)
"	PCILO	....	20 - 40	64)
"	Ab initio		32	65)
2,2'-Difluor-biphenyl	CNDO/2	....	90	64)
"	PCILO	....	60	64)

a) NBI = Berücksichtigung sterischer, nichtbindender Wechselwirkungen

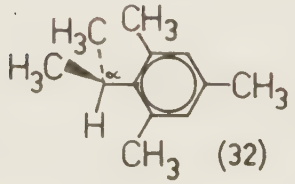
b) Bei Verwendung eines Abstandes von 1,50 Å lag das Torsionsminimum bei 90°. Der Wert von 1,54 Å ist, vergleicht man mit den Ergebnissen direkter experimenteller Strukturuntersuchungen, unrealistisch hoch angesetzt.

2.2. Konformation der Alkylgruppen

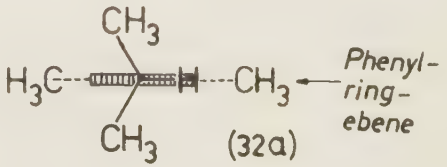
Die wohl wichtigste Fragestellung betrifft die geometrische Position der "Monitorprotonen" in den Modellsubstanzen, die sich nur bei Kenntnis der Konformation der Alkylreste feststellen läßt.
Je größer oder verzweigter die Alkylreste sind, desto vielfältiger und komplexer werden auch deren Bewegungsmöglichkeiten. Dennoch müßten sich auf Grund zunehmender sterischer Hinderung Konformere NMR-spektroskopisch ermitteln lassen. Die wichtigsten, bei Konformationsuntersuchungen an Alkylbenzolverbindungen erhaltenen Ergebnisse aus der Literatur seien hier kurz besprochen :

Die Rotationsbarriere einer Methylgruppe ist sehr niedrig. Der Nachweis einer behinderten Rotation mit Hilfe von Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messungen gelang bisher nur bei 9-Methyl-triptycenderivaten[66-68]. Beim 1,2,3,4-Tetrabrom-5,6,7,8-tetrachlor-9-methyl-triptycen[68] beispielsweise spaltet das schon bei Zimmertemperatur relativ breite Methylprotonenresonanzsignal unterhalb von -91°C deutlich in zwei Signalgruppen, ein Triplett und ein Dublett, auf.

Zunehmende Größe und Verzweigung von Alkylgruppen sollten auch zu ausgeprägteren sterischen Wechselwirkungen mit deren Molekülumgebung führen.
Mannschreck und Ernst[69] bestimmten durch temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen an 1,3,5-Trimethyl-2-isopropylbenzol (32) mit Hilfe halbempirischer Energieberechnungen die Potentialkurve für die Rotation der Isopropylgruppe um die C$_\alpha$-Aryl-Bindung :



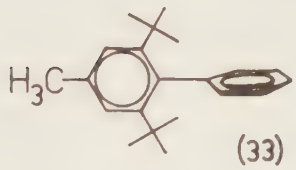
(32)



(32a)

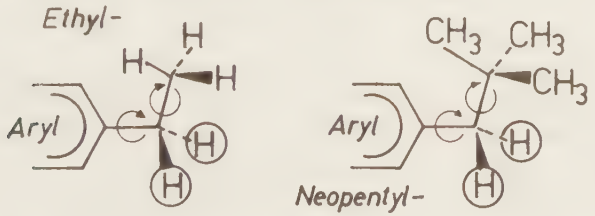
Unterhalb von -35°C läßt sich als stabilste Konformation (32a) im Spektrum nachweisen.

Miller und Lai[70] führten Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messungen an 2,6-Di-tert.butyl-4-methylbiphenyl (33) durch. Obwohl auf Grund von Molekülmodellen (Kalotten) eine große sterische Hinderung der tert.-Butylgruppen durch den Einfluß des unsubstituierten Phenylringes zu erwarten wäre, die sich auch im Spektrum in einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung der tert.-Butyl-methylprotonensignale äußern sollte, wurde selbst bei -80°C kein derartiger Effekt beobachtet. Die Tatsache, daß sich trotz der sterisch ungünstigen Bedingungen keine stabile Konformation einfrieren läßt, wird mit einer in-plane-Verzerrung der tert.-Butylreste weg vom unsubstituierten Phenylring erklärt.



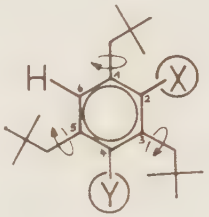
(33)

Bei Ethyl- und Neopentylgruppen kann man in erster Linie an den Methylenprotonensignalen im ^{1}H-NMR-Spektrum das Vorliegen stabiler Konformere erkennen.



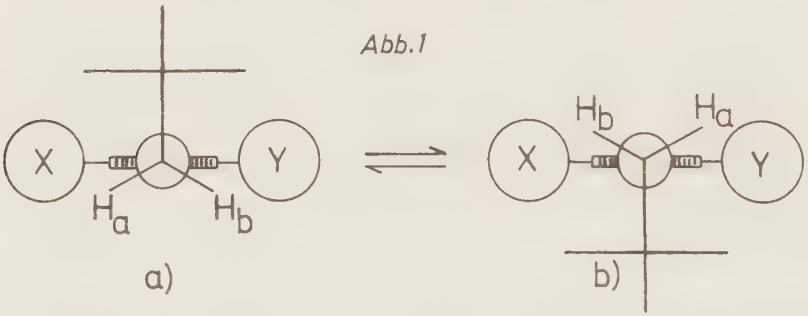
Kommen die Methylenprotonen wegen der gehinderten Rotation um die Aryl-C_α-Bindung, was bei der Neopentylgruppe aus sterischen Gründen eher der Fall sein sollte, in magnetisch nicht äquivalente Positionen zu liegen, so äußert sich dies in Form eines AB-Spinsystems im Spektrum.

In einer Reihe von Arbeiten untersuchte ein schwedischer Arbeitskreis die gehinderte Rotation von Neopentylgruppen in 1,3,5-Trineopentylbenzolderivaten mit Substituenten in 2-, 4- und 6-Stellung[71-79].



Schon bei 2,4-disubstituiertem 1,3,5-Trineopentylbenzol wirkt sich die Größe der Substituenten (X und Y = Halogen) auf die Beweglichkeit der Neopentylgruppen aus. Vor allem bei der Neopentylgruppe in 3-Position kann dies zu einer Behinderung der Drehung a $\rightleftharpoons$ b (Abb. 1) führen :

Abb.1



Im Falle von X ≠ Y sind die Methylenprotonen in den Konformeren a bzw. b nicht mehr magnetisch äquivalent und zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum, je nach Meßtemperatur, ein AB-System.

In Mono-halogen-1,3,5-trineopentylbenzolderivaten konnte bis -100°C keine Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Spektren beobachtet werden[71]. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß die Rotation von Neopentylgruppen, wenn einer der beiden Substituenten in Nachbarstellung ein H-Atom ist, nicht behindert wird.

Erstaunlicher erscheint das Auftreten von AB-Systemen in den ^{1}H-NMR-Spektren von 2,4-Dichlor- oder 2,4-Dibrom-1,3,5-trineopentylbenzol. Eine Erklärung hierfür wurde in einer "induzierten magnetischen Nichtäquivalenz" gefunden. Nimmt man an, daß von den drei Neopentylgruppen nur die

in 3-Position befindliche in der NMR-Zeitskala langsam rotiert, so sollte sich die tert.-Butylgruppe in dieser Neopentylgruppe bei tiefen Temperaturen vorzugsweise auf einer Seite der Phenylringebene befinden (Abb. 1: X = Y). Die Methylenprotonen in jeder der 1- und 5-Neopentylgruppen wären wegen der fehlenden Symmetrie trotz schneller Rotation diastereotop, was ein AB-System im ^{1}H-NMR-Spektrum zur Folge hat.

Ob die sterischen Bedingungen in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 2,4,6-Trialkyl- und 2,2',4,4',6,6'-Hexaalkylbiphenylen für temperaturabhängige Änderungen der Linienformen in den NMR-Spektren ausreichen, läßt sich anhand der oben erwähnten Ergebnisse nicht vorhersagen. Durch Erniedrigen der Meßtemperatur bis ca. - 130°C wurde deshalb versucht, die Torsionsbewegung der Phenylringebenen und die Beweglichkeit der Alkylgruppen so weit wie möglich zu verringern (siehe Kap. 4.2.).

3. Der diamagnetische Ringstrom

3.1. Entstehung und Entwicklung des theoretischen Konzepts

Die meisten organischen Moleküle haben keine permanenten magnetischen Momente und sind daher diamagnetisch. Dieser Diamagnetismus wird durch die Larmor-Präzession der Elektronen erzeugt, welche ein kleines, dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtetes magnetisches Sekundärfeld bewirkt. Beim überwiegenden Teil dieser Moleküle stellt man fest, daß sich die Werte der diamagnetischen Suszeptibilität entlang den drei zueinander senkrechten magnetischen Hauptachsen voneinander unterscheiden. Diese Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität festzustellen, gelingt allerdings nur an Einkristallen, da andernfalls nur die mittlere magnetische Suszeptibilität registrierbar ist. Krishnan und Mitarbeiter[1)] fanden bei Suszeptibilitätsmessungen an Einkristallen von Benzol und einer Reihe anderer benzoider Kohlenwasserstoffe, daß die Beziehung zwischen Magnet- und Kristallachsen in diesen Verbindungen von der Orientierung der Moleküle im Kristall abhängt. Es stellte sich heraus, daß die diamagnetische Suszeptibilität entlang der Achse, die senkrecht zur Ringebene gerichtet ist (K_3 in Abb. 2), einen größeren Wert hat als diejenigen entlang den Achsen in der Ringebene (K_1 und K_2 in Abb. 2).

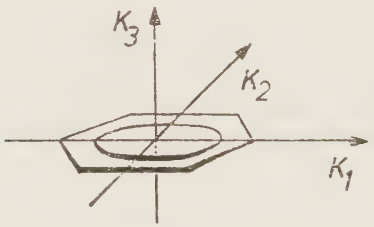


Abb. 2

Durch die Beziehung $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ wird die Anisotropie als Differenz der Suszeptibilitäten parallel und senkrecht zur Symmetrieachse von axialsymmetrischen Gruppen definiert.

Pauling[2] berechnete diese diamagnetische Anisotropie der Suszeptibilität auf Grund der Annahme einer Larmor-Präzession der sechs π-Elektronen in einer das gesamte Benzol-Ringgerüst umfassenden Bahn. Dieses "Ringstrom"-Modell, das von London[80] quantenmechanisch unter Verwendung der HMO-Theorie berechnet wurde, stellte eine erste Erklärung der diamagnetischen Anisotropie von Benzol und anderen benzoiden Kohlenwasserstoffen dar.
Das Paulingsche Ringstrom-Modell wurde 1956 von Pople[81] benutzt, um die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der Benzol-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum zu erklären (Abb. 3).

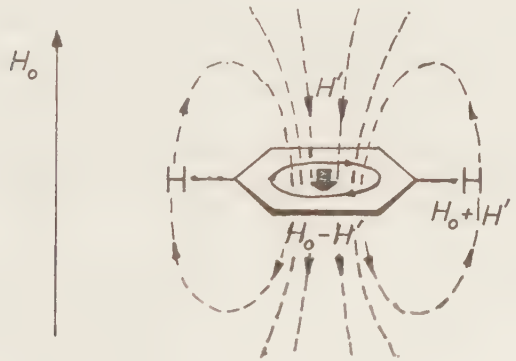


Abb. 3

Durch das äußere Magnetfeld H_o wird ein diamagnetischer Ringstrom induziert, der nach der Lenzschen Regel so gerichtet ist, daß sein Sekundärfeld H' das angelegte Magnetfeld H_o schwächt. Im Bereich der außerhalb der Benzolringebene liegenden Protonen verlaufen die Feldlinien des Sekundärfeldes H' parallel zu denen des äußeren Magnetfeldes H_o, während sie innerhalb des Ringes antiparallel gerichtet sind.
Protonen außerhalb des Ringes kommen deshalb bei tieferem Feld zur Resonanz als Protonen, die nicht von dem induzierten Magnetfeld beeinflußt werden, wogegen Protonen, die sich oberhalb oder unterhalb der Ringebene befinden, bei höherem

Feld zur Resonanz gebracht werden. Um die Größe und den Einfluß des Sekundärfeldes quantitativ zu bestimmen, ersetzte Pople den induzierten Ringstrom durch einen im Ringzentrum des Benzols befindlichen Punktdipol, dessen magnetisches Moment μ dem des Ringstroms entspricht.

$\mu = \frac{F}{c} i$ F = die vom Ringstrom i umschlossene Fläche

Mit $i = \frac{3e_o}{\pi}\omega = \frac{3e_o^2 H_o}{2 \pi m c}$ = Larmorfrequenz der π-Elektronen

und $F = \pi r^2$ folgt für den Fall von 6 π-Elektronen :

$$\mu = \frac{3e_o^2 r^2 H_o}{2 m c^2}$$

e_o = Elementarladung
m = Elektronenmasse
H_o = Magnetfeldstärke
c = Lichtgeschwindigkeit
r = Ringradius (entspricht dem C - C-Abstand in Benzol)

Das Sekundärfeld H' am Ort des Protons im Abstand R vom Ringzentrum kann man näherungsweise durch folgende Beziehung beschreiben :

$$H' = \frac{\mu}{R^3} (3 \cos^2\theta - 1)$$

θ = Winkel zwischen der Feldrichtung von H_o und der Ringebene von Benzol

Mit $H' = -\delta H_o$; δ = chemische Verschiebung

folgt :

$$\delta = - \frac{H'}{H_o} = \frac{3e_o^2 r^2}{2mc^2 R^3} (3 \cos^2\theta - 1)$$

Für Protonen in der Ringebene ist $\theta = 90^o$ und damit $(3 \cos^2\theta - 1) = -1$. Daraus folgt :

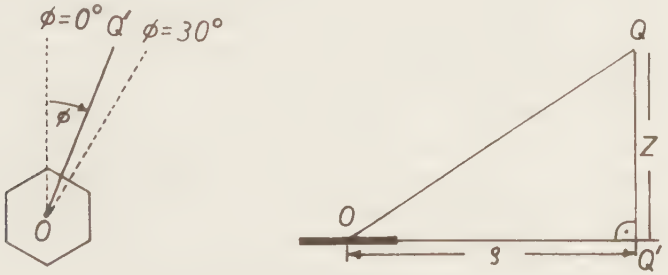
$$\delta = - \frac{3e_o^2 r^2}{2 m c^2 R^3}$$

Die Berechnung des Sekundärfeldes führt unter Berücksichtigung, daß sich im Mittel nur 1/3 der gesamten Benzolmoleküle mit ihrer Ringebene senkrecht zum angelegten äußeren Magnetfeld einstellt, zu folgendem Beitrag des Ringstroms zur chemischen Verschiebung von Protonenresonanzsignalen :

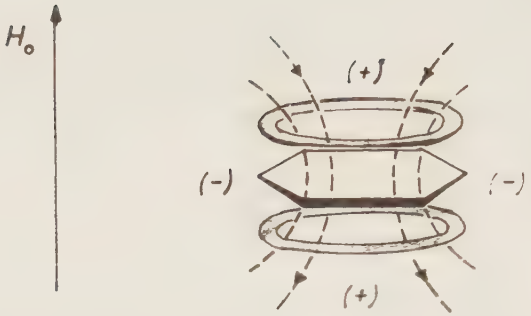
$$\delta = - \frac{e_o^2 \, r^2}{2 \, m \, c^2 \, R^3}$$

Berechnet man mit dieser Gleichung δ für Benzol, so erhält man einen Wert von - 1,45 ppm. Experimentell wurden, bezogen auf die olefinischen Protonen in Cyclohexadien-(1,3), - 1,5 ppm beobachtet[82].
Waugh und Fessenden[83] ersetzten das magnetische Punkt-Dipol-Modell durch ein Spulenmodell, wobei der Benzolring als Spule von einem Strom aus 6 Elektronen durchflossen wird und berechneten die Magnetfeldstärke H' senkrecht zur Benzol-Ringebene, die für jeden beliebigen Ort gilt. Hierzu wurden Zylinderkoordinaten Q (ρ, φ, z) verwendet :

Abb. 4 : Zylinderkoordinaten



Die auf Grund dieses Modells berechneten chemischen Verschiebungen zeigten jedoch größere Abweichungen von den experimentell ermittelten als dies bei Poples Punkt-Dipol-Modell der Fall war. Waugh und Fessenden führten dies darauf zurück, daß die π-Elektronendichte, entsprechend der Gestalt von 2p-π-Orbitalen, nicht in der Molekülebene, sondern oberhalb und unterhalb dieser ihr Maximum besitzt :



Um Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten zu erzielen, wurde der Abstand der beiden ringförmigen π-Elektronenwolken mit 1,2 Å als zusätzlicher Parameter eingeführt.
Johnson und Bovey[3)] führten unter Verwendung eines Abstands von 1,28 Å für dieses Modell umfangreiche Berechnungen durch. Die in Tabellen zusammengefaßten Ergebnisse[3)] ermöglichen es, die Beeinflussung eines Protons an jedem beliebigen Ort in der Umgebung eines Benzolrings vorherzusagen.
Musher[84)] erklärte die chemische Verschiebung aromatischer Protonen ohne Zuhilfenahme eines Ringstrommodells. Er berechnete die anisotropen magnetischen Suszeptibilitäten aromatischer Kohlenwasserstoffe additiv mit Hilfe empirischer Pascalscher Inkremente. Da diese nicht zwischen σ- und π-Elektronen unterscheiden, kann man die chemische Verschiebung der Protonen, ohne Berücksichtigung eines Ringstroms, sowohl auf den Einfluß von σ- als auch π-Elektronen zurückführen.
Mc Weeny[85)] wendete die MO-Theorie auf die Berechnungen der magnetischen Abschirmkonstanten in aromatischen Molekülen an. Er verallgemeinerte die LCAO-Störungsrechnung, so daß auch die imaginäre Störung durch ein äußeres Magnetfeld am Ort des Protons ohne Einführung von Parametern erfaßt werden konnte.

Haigh und Mallion[4] nahmen dies zum Anlaß, die von Johnson und Bovey durchgeführten Berechnungen zu verbessern. Sie zeigten, daß der Einfluß des Ringstroms bei der halbklassischen Behandlung überbewertet wird.

3.2. Die Tabellen von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion

Sowohl Johnson und Bovey als auch Haigh und Mallion legten das von ihnen berechnete Benzol vorteilhaft in ein Zylinderkoordinatensystem (siehe Abb. 4, S. 29), wobei für den Abstand vom Ursprung in der Mitte des Hexagons die Einheit 1,39 Å (Benzol-C-C-Abstand) verwendet wurde. Im Gegensatz zu Johnson und Bovey, deren Werte nur mit dem Abstand vom Ursprung in z- und ρ-Richtung variieren, berücksichtigen Haigh und Mallion zusätzlich noch die 60°-Segmente zwischen dem Ursprung und zwei C-Atomen (siehe Abb. 4a, S.29). Abb. 5 und Abb. 6 zeigen graphische Darstellungen der Ergebnisse von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion. Die Linien verbinden Punkte gleicher chemischer Verschiebung.

Abb. 5 : Berechnungen von Johnson und Bovey

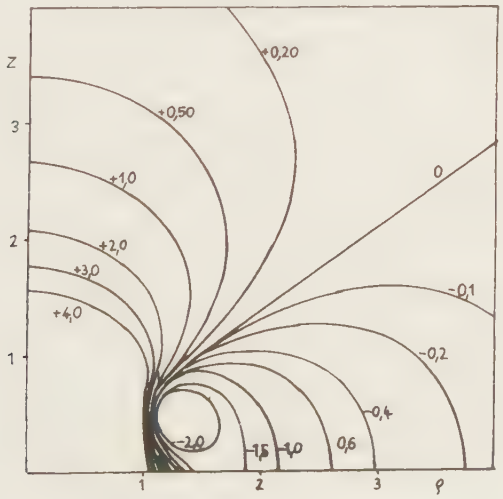
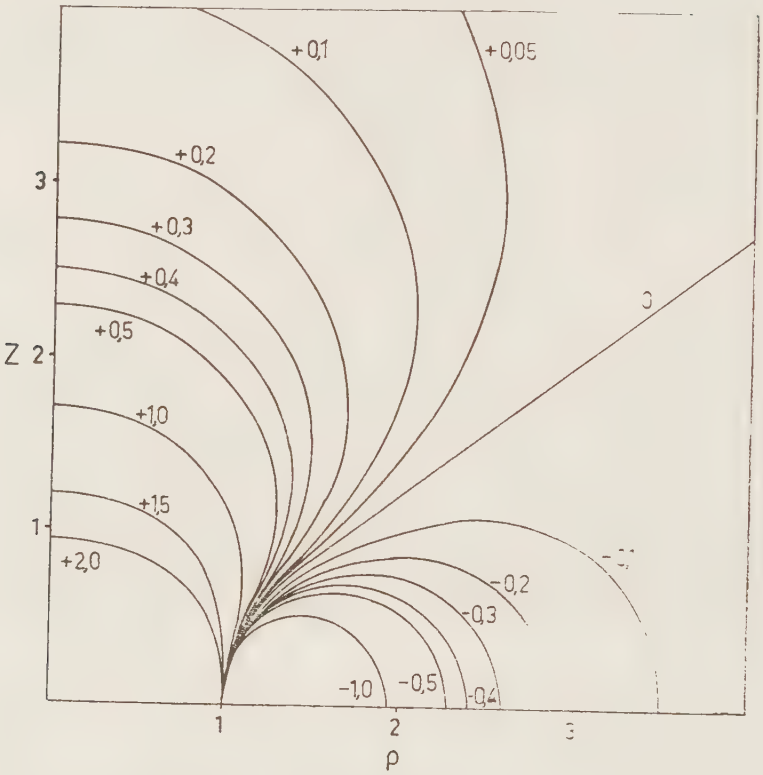


Abb. 6 : Berechnungen von Haigh und Mallion



(Ebene ϱ, z für ϕ = 0)

3.3. NMR-spektroskopischer Nachweis des diamagnetischen Ringstroms

3.3.1. ^{1}H-NMR-spektroskopischer Nachweis[86-88)]

Die ^{1}H-NMR-Signale benzolischer Protonen sind gegenüber denjenigen olefinischer Protonen um ca. 1 - 2 ppm tieffeldverschoben.
Da auch die Signallage olefinischer Protonen durch die magnetische Anisotropie der Doppelbindungen beeinflußt wird, erkannte man diesen zusätzlichen Effekt als Folge einer cyclischen Delokalisation der π-Elektronen.
Hiermit lag eine Möglichkeit zur Abgrenzung von aromatischen gegenüber nichtaromatischen Molekülen auf der Hand, die Anlaß zur Synthese und NMR-spektroskopischen Untersuchung zahlreicher neuartiger Moleküle mit unterschiedlicher Ringgröße gab.
Eine besondere Beachtung fanden die Annulene, an denen man, bei geeigneter Lösung molekülgeometrischer Probleme, die Auswirkungen des durch den Ringstrom induzierten Sekundärfeldes nicht nur auf äußere, sondern auch auf innere Ringprotonen studieren konnte. Wenn die Meßtemperatur niedrig genug ist, um einen geometrischen Platzwechsel von inneren und äußeren Protonen zu blockieren, findet man in den ^{1}H-NMR-Spektren von Annulenen zwei Signalgruppen, die bei sehr tiefem ($\delta \sim 9$ - 10 ppm) bzw. sehr hohem Feld (δ bis ca. - 4 ppm) liegen.
Welche der Signalgruppen den äußeren bzw. inneren Protonen zuzuordnen ist, hängt von der Ringgröße und damit der Zahl der am cyclisch konjugierten System teilnehmenden π-Elektronen ab. Nach der Hückel-Regel sollten sich Annulene mit (4n + 2) π-Elektronen ähnlich wie Benzol verhalten.
Tatsächlich findet man z.B. im Tieftemperaturspektrum des (18)-Annulens[89)] eine Tieffeldverschiebung der äußeren Protonen ($\delta \sim 10$ ppm) und eine Hochfeldverschiebung der inneren Protonen ($\delta \sim -3$ ppm) als Folge des durch den diamagnetischen Ringstrom hervorgerufenen Sekundärfeldes.

Bei Annulenen mit $4n$ π-Elektronen hingegen erscheinen die inneren Protonen bei tiefem Feld und die äußeren Protonen bei hohem Feld. Die Umkehrung der Verhältnisse ist durch die Überlagerung eines paramagnetischen Ringstroms auf das diamagnetische Moment des $4n$-π-Elektronensystems erklärt worden[90].

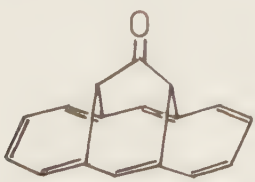
Von den Annulenen mit einer Ringgliederzahl von über 24 sind nur einige Dehydroderivate bekannt. Die ^{1}H-NMR-Spektren gleichen hier jedoch schon eher den Spektren linearer Polyenine, so daß im Bereich zwischen (24)- und (30)-Annulen die bindungslokalisierte Struktur thermodynamisch günstiger wird und die Eigenschaften nicht mehr von der Zahl der π-Elektronen abhängen.

Die tabellierten Ergebnisse der theoretischen Berechnungen von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion gestatten erstmals eine quantitative, ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung magnetischer Einflüsse des Anisotropiekegels von Benzol auf die chemische Verschiebung benachbarter Protonen. Als Modellsubstanzen eignen sich, wie gezeigt wurde[5-11], die 2,4,6-Trialkylbiphenyle.

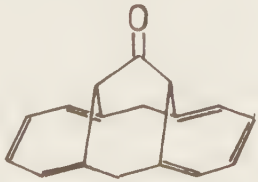
Die bisherigen Ergebnisse beweisen eindrucksvoll, daß sich Ringstromanisotropieeffekte ^{1}H-NMR-spektroskopisch sehr gut untersuchen und die damit zusammenhängenden quantenmechanischen Überlegungen experimentell nachprüfen lassen.

3.3.2. ^{13}C-NMR-spektroskopischer Nachweis

Die Leistungsfähigkeit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie als Nachweismethode von Ringstromanisotropieeffekten ließ es wünschenswert erscheinen, den Einfluß von Ringstromeffekten auch auf die chemische Verschiebung von ^{13}C-NMR-Resonanzsignalen in den Spektren cyclisch konjugierter π-Elektronensysteme zu untersuchen.
Das den neueren theoretischen Betrachtungen zugrundeliegende Modell zweier oberhalb und unterhalb des Kohlenstoffgerüstes befindlicher π-Elektronenschleifen legt nahe, daß das in planaren Systemen durch den Ringstrom hervorgerufene Sekundärfeld am Ort der Kohlenstoffkerne verschwindet. Hinweise auf einen Ringstrom sind daher weniger von den Ring-C-Atomen selbst zu erwarten als vielmehr von C-Atomen, die im ab- oder entschirmenden Bereich des Anisotropiekegels liegen.
Von Günther et al.[91] bei ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an überbrückten Annulenen gemachte Beobachtungen sprechen für die Existenz eines diamagnetischen Ringstromeffekts auf die ^{13}C-Resonanz. Als Beispiel sei das Verbindungspaar (34)/(35) angeführt, bei dem nur (34) einen Ringstrom erwarten läßt.



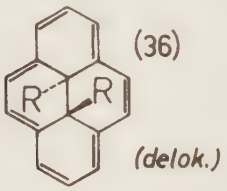
(34)



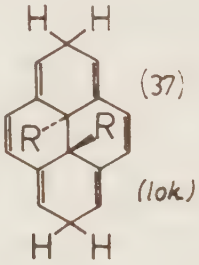
(35)

Daß die für ^{13}C-NMR-Frequenzen einflußreichen geometrischen Verhältnisse in den Brücken von (34) und (35) gleich sind, zeigen die für Winkeldeformationen empfindlichen C=O-Streckschwingungen, die in beiden Fällen bei 1730 cm^{-1} gefunden wurden. Das Resonanzsignal des Carbonyl-C-Atoms in (34) ist gegenüber dem des entsprechenden C-Atoms in (35) um 7 ppm

hochfeldverschoben, was auf einen diamagnetischen Ringstrom hindeutet.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum von überbrücktem (12)-Annulen läßt sich, im Gegensatz zum ^{1}H-NMR-Spektrum, kein paramagnetischer Ringstromeffekt erkennen, was aber auch auf das Fehlen einer molekülgeometrisch geeigneten Vergleichssubstanz zurückgeführt werden könnte[91].
Du Vernet und Boekelheide[92] synthetisierten eine Reihe von trans-15,16-Dialkyl-15,16-dihydropyrenen (36a-c) sowie die entsprechenden 2,7-Dihydroderivate (37a-c) :



(36)



(37)

R = Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-

Da die Kohlenstoffgerüste der Verbindungspaare jeweils geometrisch identisch sind, sollten die auftretenden ^{13}C-NMR-Signalunterschiede der internen Dihydropyren- und Alkyl-C-Atome ausschließlich auf einen Ringstromeffekt des (14)-Annulen-π-Systems zurückzuführen sein.
Je nach Alkylkettenlänge und damit Entfernung vom Zentrum des Moleküls wurden Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta = \delta_{delok.} - \delta_{lok.}$ zwischen 9,6 ppm und 1,2 ppm gefunden.
Durch gleichzeitige Untersuchung der ^{1}H-NMR-Spektren derselben Verbindungspaare ermittelten Du Vernet und Boekelheide die Abhängigkeit der $\Delta\delta$-Werte entsprechender Alkyl-C- und H-Atome von der geometrischen Lage im diamagnetischen Anisotropiekegel des (14)-Annulens. Die Werte liegen auf einer Kurve, die, obwohl nicht direkt vergleichbar, immerhin eine sehr ähnliche Form wie die von Johnson

und Bovey für Benzol berechnete Kurve besitzt. Dies veranlaßte sie zu dem Schluß, daß der im Spektrum nachweisbare Ringstromeffekt eines aromatischen Systems sowohl für C- als auch H-Atome die gleiche Größe haben sollte, wenn diese sich in jeweils identischen Positionen im diamagnetischen Anisotropiekegel befinden.
Kalinowski et al.[93] stellten beträchtliche Veränderungen der Signallagen in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren einer Reihe von Thioamiden fest, wenn jeweils der Thioformyl-Wasserstoff durch die Diphenylcarbinol-Gruppierung substituiert wurde.

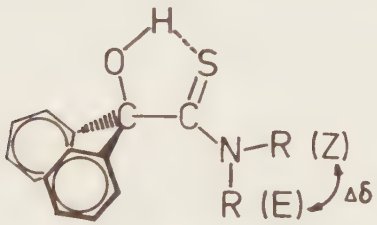


Abb. 7

(R = Alkylrest)

Neben der durch die Rotationsbehinderung der Thioamidbindung auftretenden Z/E-Isomerie bewirkt die Wasserstoffbrückenbindung (O-H---S=C) eine Blockierung der Phenylgruppen in einer Stellung (Abb.7), in der sie einen starken Ringstromanisotropieeinfluß auf die H-Atome der E-ständigen N-Alkylgruppe ausüben können, was zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale im Spektrum führt.
Daß sich der Ringstromanisotropieeinfluß der Phenylringe auch in den ^{13}C-NMR-Spektren nachweisen läßt, zeigte sich, mit Ausnahme der zum Stickstoff α-ständigen Alkyl-C-Atome, in einer Hochfeldverschiebung der ^{13}C-NMR-Signale bis zu 3,5 ppm, wenn mit den ^{13}C-NMR-Spektren entsprechender Thioformamide verglichen wurde. Im Gegensatz zu den ^{1}H-NMR-Spektren wurden allerdings die ^{13}C-NMR-Signale E-ständiger N-Alkyl-C-Atome gegenüber denen Z-ständiger tieffeldverschoben.
Zusammenfassend kann man feststellen, daß auch für die ^{13}C-Resonanz ein diamagnetischer Ringstromeffekt existiert, dieser aber meistens von anderen Effekten, welche die ^{13}C-Resonanz stärker beeinflussen, verdeckt wird.

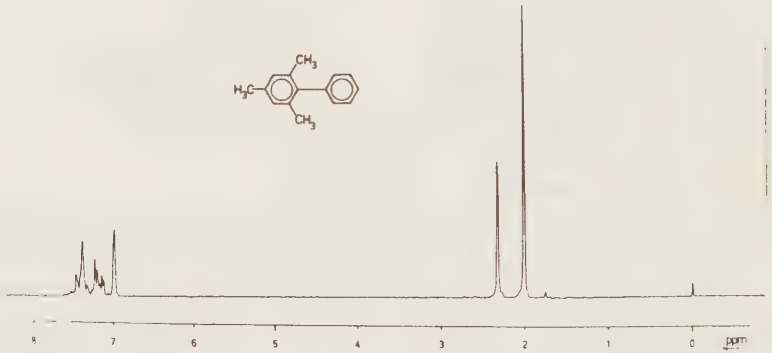
4. NMR-spektroskopische Untersuchung der Modellsubstanzen

4.1. Abbildungen der Spektren

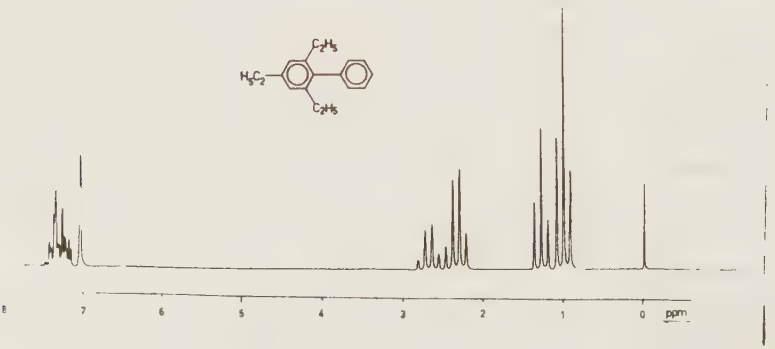
Die hier abgebildeten Spektren wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde - wenn nicht anders angegeben - $CDCl_3$ verwendet. Innerer Standard war TMS.

4.1.1. ^{1}H-NMR-Spektren

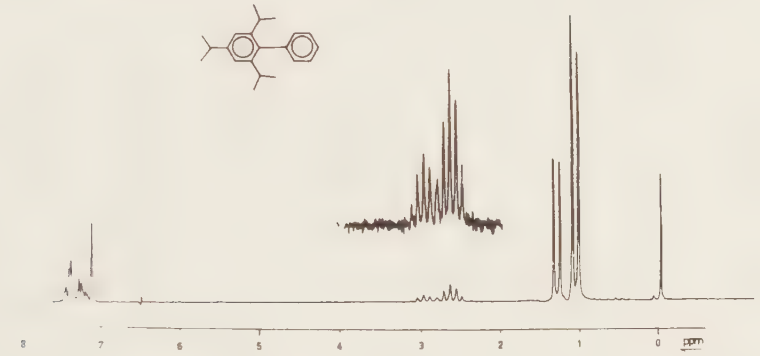
a) 2,4,6-Trimethylbiphenyl (1) :



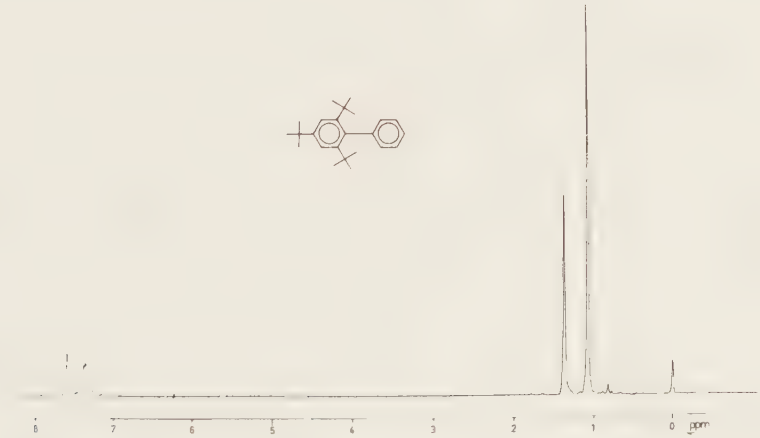
b) 2,4,6- Triethylbiphenyl (3) :



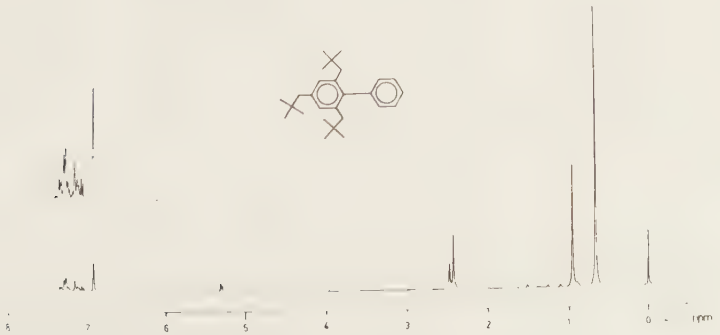
c) 2,4,6-Triisopropylbiphenyl (4) :



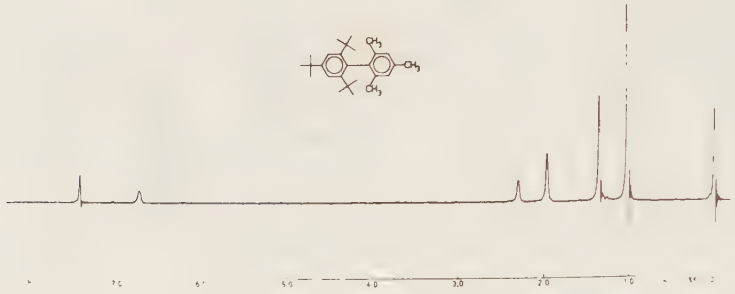
d) 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl (5) :



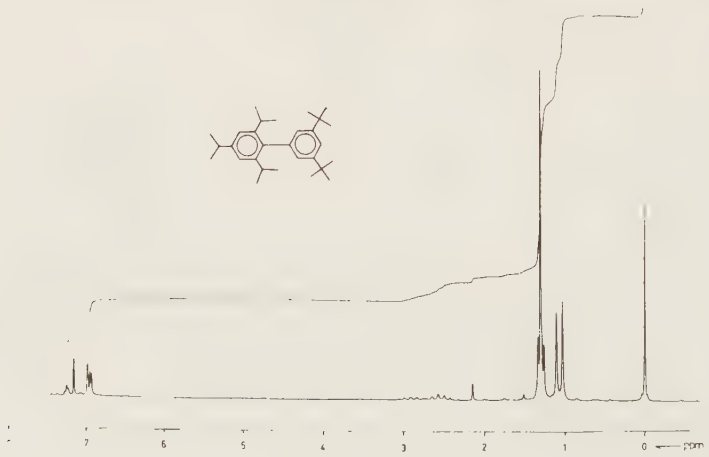
e) 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6) :



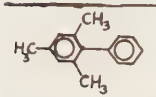
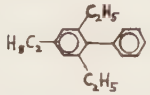
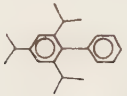
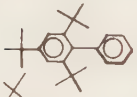
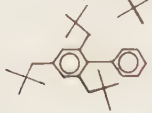
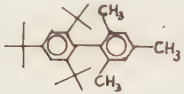
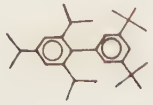
f) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2',4',6'-trimethylbiphenyl (18):
(in CCl_4)



g) 3,5-Di-tert.-butyl-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (31):

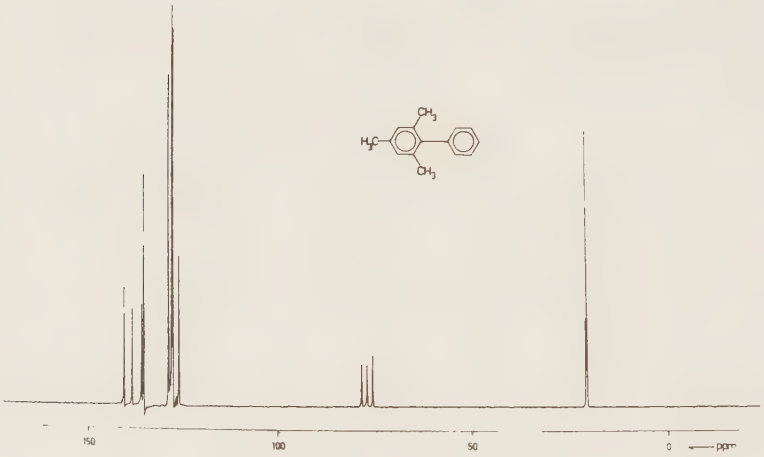


Tab. 4 : Chemische Verschiebungen δ (ppm) - (abgebildete ^{1}H-NMR-Spektren)

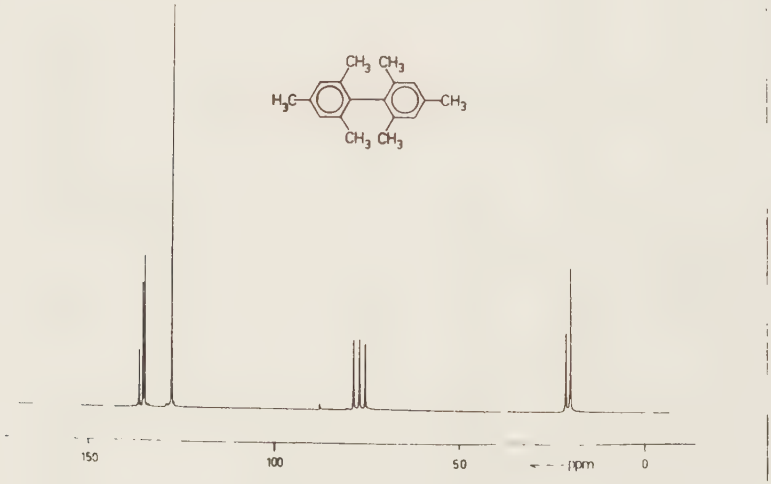
Verbindungen	Alkylprotonen		Δδ(o,o'-p)	Ringprotonen subst. Ring	unsubst. Ring
	1,99 (2,6-CH_3)	2,30 (4-CH_3)	+ 0,31	6,91 (3,5-H)	7,0 - 7,7
	1,01 (2,6-CH_3) 2,32 (2,6-CH_2-)	1,28 (4-CH_3) 2,66 (4-CH_2-)	+ 0,27 + 0,34	6,98 (3,5-H)	7,1 - 7,5
	1,08 (2,6-CH_3) 2,61 (2,6-CH-)	1,31 (4-CH_3) 2,94 (4-CH-)	+ 0,23 + 0,33	7,06 (3,5-H)	7,1 - 7,5
	1,07 (2,6-t-Bu-CH_3)	1,37 (4-t-Bu-CH_3)	+ 0,30	7,53 (3,5-H)	7,1 - 7,5
	0,67 (2,6-t-Bu-CH_3) 2,44 (2,6-CH_2-)	0,96 (4-t-Bu-CH_3) 2,49 (4-CH_2-)	+ 0,29 + 0,05	6,93 (3,5-H)	7,0 - 7,4
	1,03 (2,6-t-Bu-CH_3) 1,98 (2',6'-CH_3)	1,37 (4-t-Bu-CH_3) 2,32 (4'-CH_3)	+ 0,34 + 0,34	7,45 (3,5-H) 6,75 (3',5'-H)	---
	1,32 (3,5-t-Bu-CH_3) 1,09 (2',6'-CH_3) 2,61 (2',6'-CH-)	 1,32 (4'-CH_3) 2,95 (4'-CH-)	--- + 0,23 + 0,34	7,03 (2,6-H) 7,34 (4-H) 7,07 (3',5'-H)	---

4.1.2. ^{13}C-NMR-Spektren

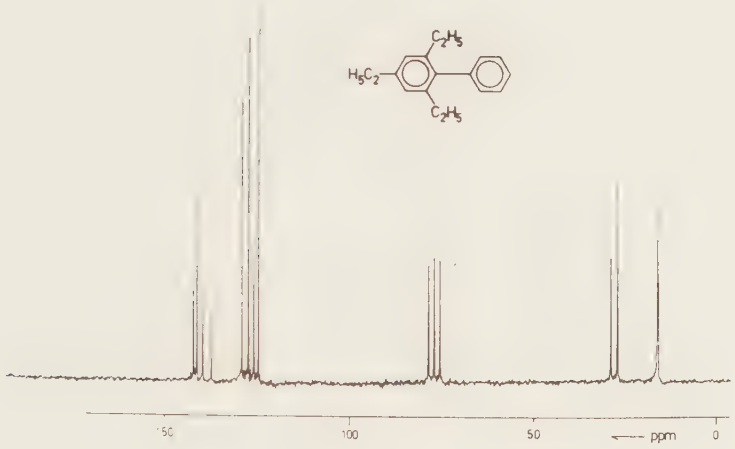
a) 2,4,6-Trimethylbiphenyl (1) :



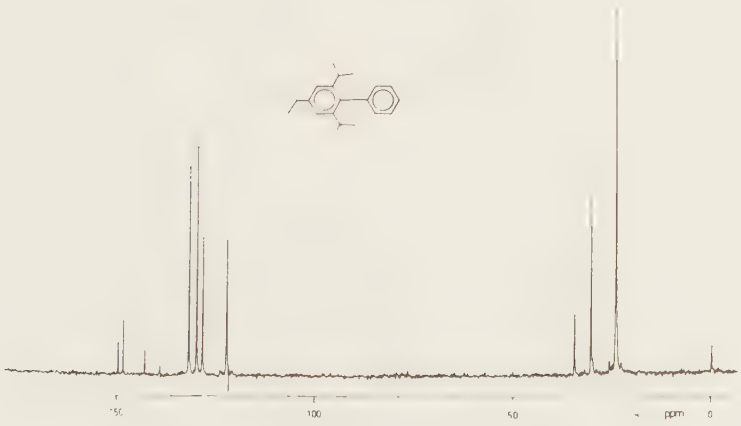
b) 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl (2) :



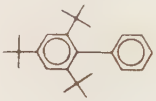
c) 2,4,6-Triethylbiphenyl (3) :

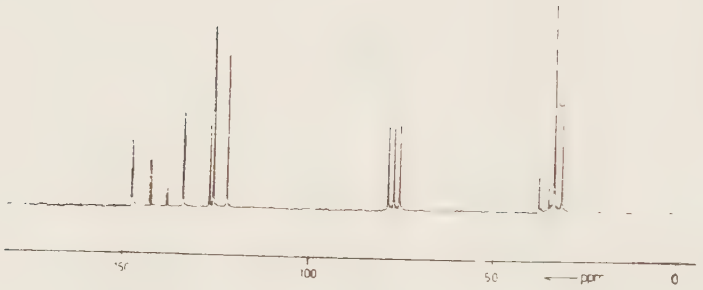


d) 2,4,6-Triisopropylbiphenyl (4) :

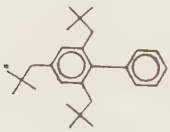


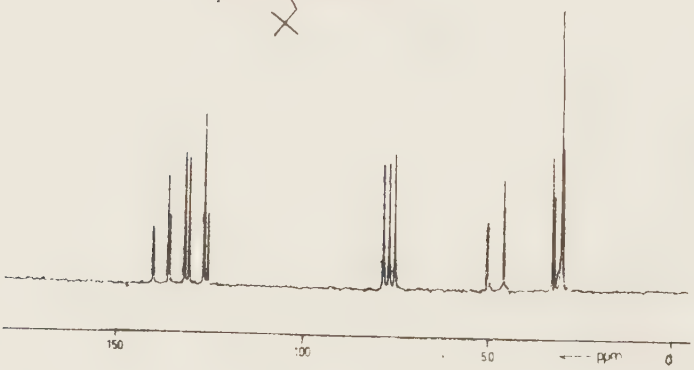
e) 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl (5) :



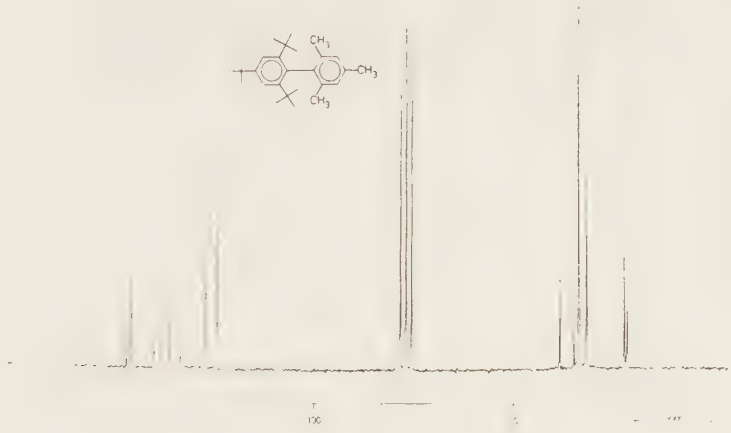


f) 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6) :

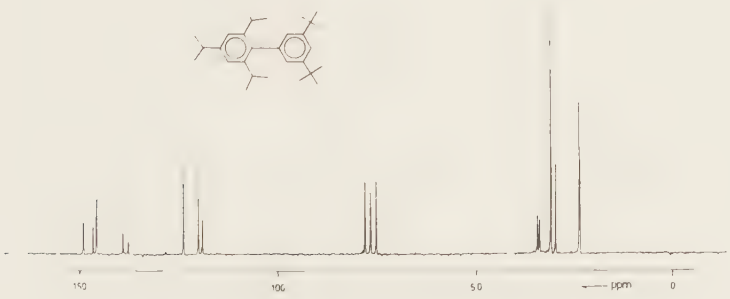




g) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2',4',6'-trimethylbiphenyl (18) :

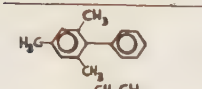
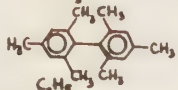
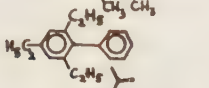
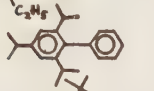
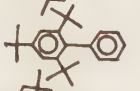
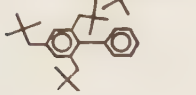
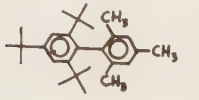
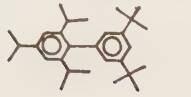


h) 3,5-Di-tert.-butyl-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (31) :

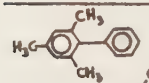
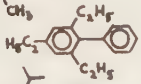
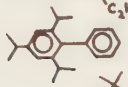
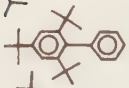
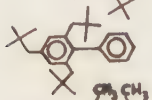
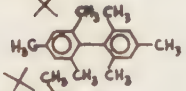
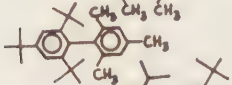
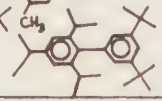


Tab. 5 : Chemische Verschiebungen δ (ppm) - (abgebildete ^{13}C-NMR-Spektren)

a) Alkyl-C-Atome

Verbindungen	δ (∝-C-Atome)		Δδ(o,o'-p)	δ (β-C-Atome)		Δδ(o,o'-p)
	20,7 (2,6-CH_3)	21,0 (4-CH_3)	+ 0,3	---		---
	19,8 (2,6-CH_3)	21,1 (4-CH_3)	+ 1,3	---		---
	26,8 (2,6-CH_2-)	28,7 (4-CH_2-)	+ 1,9	15,6 (2,6-CH_3)	15,4 (4-CH_3)	- 0,2
	30,3 (2,6-CH-)	34,4 (4-CH-)	+ 4,1	24,3 (2,6-CH_3)	24,1 (4-CH_3)	- 0,2
	37,6 (2,6-C≡)	35,0 (4-C≡)	- 2,6	33,6 (2,6-CH_3)	31,5 (4-CH_3)	- 2,1
	45,9 (2,6-CH_2-)	50,3 (4-CH_2-)	+ 4,4	32,6 (2,6-C≡) 30,1 (2,6-CH_3)	32,1 (4-C≡) 29,7 (4-CH_3)	- 0,5 - 0,4
	38,3 (2,6-C≡) 21,9 (2',6'-CH_3)	34,7 (4-C≡) 21,2 (4'-CH_3)	- 3,6 - 0,7	33,5 (2,6-CH_3)	31,5 (4-CH_3)	- 2,0
	30,3 (2',6'-CH-) 34,8 (3,5-C≡)	34,3 (4'-CH-)	+ 4,0	24,2 (2',6'-CH_3) 31,5 (3,5-CH_3)	24,1 (4'-CH_3)	- 0,1

Tab. 5 : Chemische Verschiebungen δ (ppm) - (abgebildete ^{13}C-NMR-Spektren)
b) Ring-C-Atome

Verbindungen	C_1	$C_{2,6}$	$C_{3,5}$	C_4	$C_{1'}$	$C_{2',6'}$	$C_{3',5'}$	$C_{4'}$
	139,1	135,6	128,1[a)]	136,4	141,2	129,3	128,4[a)]	126,0
	138,2	142,2	125,1	143,2	140,6	129,9	128,0	126,4
	137,7	146,6	120,5	147,9	141,0	129,9	128,0	126,5
	138,2	148,1	122,2	148,2	142,7	134,1	125,9	127,0
	140,8	137,0	127,1[b)]	136,5	141,0	131,3[b)]	132,4[b)]	126,0
	137,0	135,5	128,2	136,0	137,0	135,5	128,2	136,0
	133,6	146,1	124,3	147,4	140,2	138,5	127,1	136,3
	139,7	124,3	149,9	119,4	138,4	146,6	120,5	147,5

a,b) Zuordnung nicht sicher : Die Werte können jeweils vertauscht werden

4.2. Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen

Um Hinweise auf die Konformationen der Alkylgruppen in den untersuchten Verbindungen zu erhalten, wurden temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen durchgeführt. Die δ-Werte sind in den Tabellen 6-11 zusammengestellt :

Tab. 6 : Temperaturabhängige δ-Werte (ppm) - 2,4,6-Trimethylbiphenyl (1) - Lösungsmittel : $CDCl_3$

T (°C)	δ(3,5-H)	δ(2,6-CH_3)	δ(4-CH_3)	Δδ(2,6-4-CH_3)
- 75	7,01	2,03	2,36	0,33
- 3	6,94	2,00	2,32	0,32
+ 51	6,90	1,98	2,29	0,31

Tab. 7 : Temperaturabhängige δ-Werte (ppm) - 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2',4',6'-trimethylbiphenyl (18) - Lösungsmittel : CCl_4 (+40°C), CD_2Cl_2 (-110°C)

T (°C)	δ(3,5-H)	δ(2,6-t-Bu-CH_3)	δ(4-t-Bu-CH_3)	Δδ(2,6-4-t-Bu-CH_3)
+ 40	7,45	1,03	1,37	0,34
-110[a]	7,51	1,03	1,38	0,35
	δ(3',5'-H)	δ(2',6'-CH_3)	δ(4'-CH_3)	Δδ(2',6'-4'-CH_3)
+ 40	6,75	1,98	2,32	0,34
-110[a]	6,84	1,96	2,34	0,38

a) siehe Abb. 8a, S. 52

Tab. 8 : Temperaturabhängige δ-Werte (ppm) - 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl (5) - Lösungsmittel : $CDCl_3$ (-75°C), $C_2D_2Cl_4$ (+96°C)

T (°C)	δ(3,5-H)	δ(2,6-t-Bu-CH_3)	δ(4-t-Bu-CH_3)	Δδ(2,6-4-t-Bu-CH_3)
- 75	7,60	1,08	1,39	0,31
+ 96	7,45	1,05	1,34	0,29

Tab. 9 : Temperaturabhängige δ-Werte (ppm) - 2,4,6-Triisopropylbiphenyl (4)

T (°C)	δ(3,5-H)	δ(2,6-CH-)	δ(4-CH-)	Δδ(2,6-4-CH-)	δ(2,6-CH_3)	δ(4-CH_3)	Δδ(2,6-4-CH_3)
			Lösungsmittel : CD_2Cl_2				
-136	7,16	2,49	2,94	0,45	Signale nicht aufgelöst		---
-113	7,13	2,51	2,94	0,43	- " -		---
- 99	7,12	2,52	2,93	0,41	1,12	1,32	0,20
			Lösungsmittel : $CDCl_3$				
- 58	7,13	2,59	2,99	0,40	1,10	1,33	0,23
- 34	7,11	2,59	2,97	0,38	1,09	1,32	0,23
- 3	7,08	2,60	2,95	0,35	1,08	1,31	0,23
+ 21	7,06	2,61	2,94	0,33	1,08	1,31	0,23
			Lösungsmittel : $C_2D_2Cl_4$				
+ 51	7,01	2,59	2,92	0,33	1,05	1,28	0,23
+ 96	7,00	2,61	2,92	0,31	1,05	1,28	0,23

Tab. 10 : Temperaturabhängige δ-Werte (ppm) - 2,4,6-Triethylbiphenyl (3)

T (°C)	δ(3,5-H)	δ(2,6-CH_2-)	δ(4-CH_2-)	Δδ(2,6-4-CH_2-)	(2,6-CH_3)	δ(4-CH_3)	Δδ(2,6-4-CH_3)
			Lösungsmittel : $CDCl_3$				
- 75	7,07	2,33	2,71	0,38	1,03	1,31	0,28
- 58	7,05	2,33	2,70	0,37	1,03	1,31	0,28
- 34	7,03	2,32	2,68	0,36	1,02	1,30	0,28
- 3	7,00	2,32	2,66	0,34	1,01	1,29	0,28
+ 10	6,99	2,32	2,66	0.34	1,00	1,28	0,28
+ 21	6,98	2,32	2,66	0,34	1,01	1,28	0,27
+ 51	6,97	2,32	2,65	0,33	1,00	1,27	0,27
			Lösungsmittel : $C_2D_2Cl_4$				
+ 51	6,95	2,31	2,64	0,33	0,99	1,26	0,27
+ 62	6,95	2,32	2,64	0,32	1,00	1,26	0,26
+ 96	6,94	2,32	2,64	0,32	0,99	1,25	0,26

Tab. 11 : Temperaturabhängige δ-Werte (ppm) - 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6)

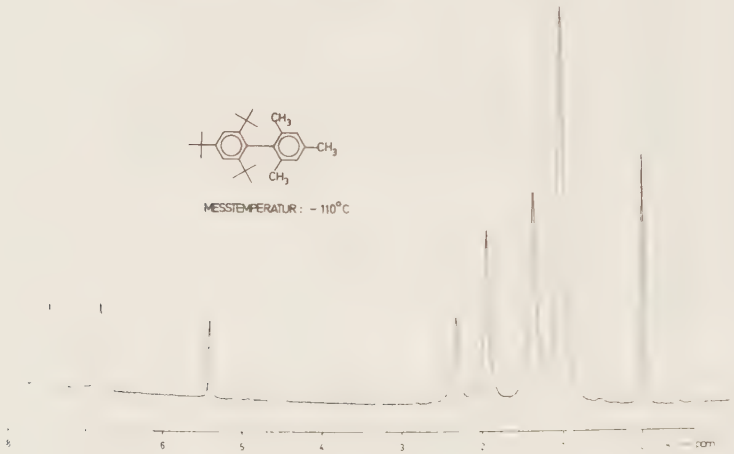
T (°C)	δ(3,5-H)	δ(2,6-CH_2-)	δ(4-CH_2-)	Δδ(2,6-4-CH_2-)	δ(2,6-t-Bu-CH_3)	δ(4-t-Bu-CH_3)	Δδ(2,6-4-t-Bu-CH_3)
Lösungsmittel : CD_2Cl_2							
-105[a]	6,95	--	2,52 --	---	0,62	0,96	0,34
- 88	6,94	--	2,50 --	---	0,63	0,96	0,33
- 50[b]	6,92	--	2,47 --	---	0,64	0,96	0,32
- 41[b]	6,93	2,47	2,49	0,02	0,64	0,95	0,31
- 25[b]	6,90	2,43	2,46	0,03	0,63	0,93	0,30
- 4[b]	6,92	2,44	2,48	0,04	0,65	0,95	0,30
+ 12	6,93	2,44	2,49	0,05	0,67	0,96	0,29
+ 22	6,93	2,44	2,49	0,05	0,67	0,96	0,29
Lösungsmittel : $C_2D_2Cl_4$							
+ 24	6,83	2,35	2,41	0,06	0,61	0,89	0,28
+ 68	6,88	2,39	2,45	0,06	0,67	0,93	0,26
+110[b]	6,92	2,42	2,49	0,07	0,71	0,97	0,26

a) Siehe Abb. 8b, S. 52

b) Siehe Abb. 9, S. 52

Abb. 8 : Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren

a) (18) (δ-Werte : siehe Tab. 7, S. 48)



b) (6) (δ-Werte : siehe Tab. 11, S. 51)

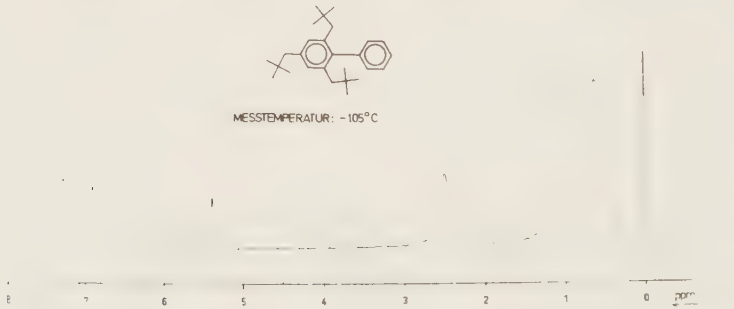
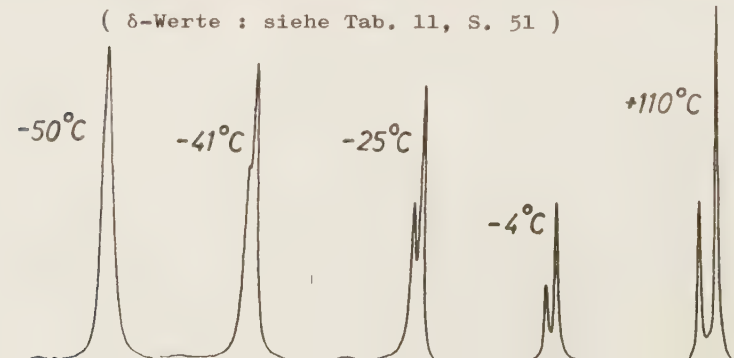


Abb. 9 : Temperaturabhängigkeit der 2,6- und 4-Methylenprotonensignale in den ^{1}H-NMR-Spektren von (6) - (δ-Werte : siehe Tab. 11, S. 51)

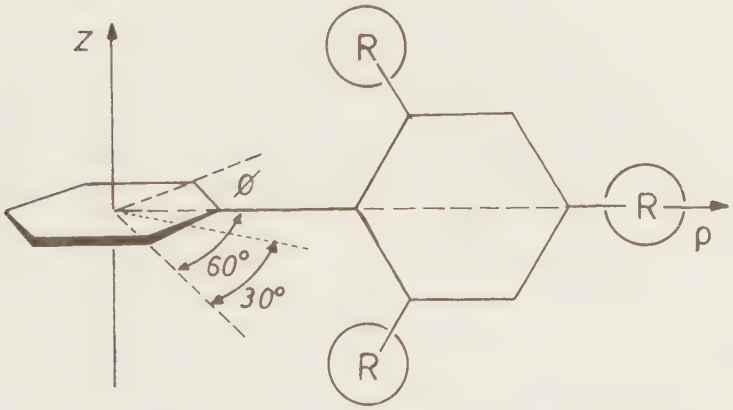


5. Auswertung der NMR-Meßergebnisse

5.1. Bestimmung der Molekülkoordinaten der Modellsubstanzen im Zylinderkoordinatensystem

Um feststellen zu können, ob die von Johnson-Bovey oder die von Haigh-Mallion berechneten $\Delta\delta$-Werte besser mit den aus den NMR-Spektren der Modellsubstanzen ermittelten Werten übereinstimmen, wurden die jeweils angenommenen Strukturen in das von den Autoren verwendete Zylinderkoordinatensystem gelegt (Abb. 10).

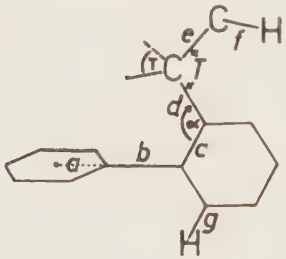
Abb. 10 : Lage der Alkylbiphenyle im Zylinderkoordinatensystem



Der Koordinatenursprung liegt in der Mitte des beobachteten Benzolrings, während dessen sechszählige Symmetrieachse senkrecht zur Ringebene mit der z-Achse identisch ist. ρ gibt den Abstand von der z-Achse an.
Zur Berechnung der Koordinaten der untersuchten Verbindungen wurde das von Dewar und Baird ausgearbeitete Fortran IV-Computerprogramm COORD (QCPE 136) benützt.
Da die genaue Molekülgeometrie der Modellsubstanzen unter den NMR-Meßbedingungen nicht bekannt ist, wurde für die meisten Bindungslängen und Bindungswinkel jeweils ein Minimal-

und Maximalwert angesetzt, wobei Ergebnisse direkter Strukturbestimmungen (insbesondere Elektronenbeugungsexperimente) als Orientierung dienten.
Die in Abb. 11 verwendeten Bezeichnungen "Max" und "Min" beziehen sich auf die geometrische Lage der beobachteten Alkyl- H- und C-Atome im theoretisch berechneten, diamagnetischen Anisotropiekegel von Benzol und sollen zum Ausdruck bringen, daß sich dessen Einfluß stärker (Max) oder schwächer (Min) auf die ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzen der Kerne auswirkt, deren Koordinaten mit den entsprechenden Bindungslängen und Bindungswinkeln berechnet wurden.
Als Benzol-C-C-Bindungsabstand mußte der von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion bei ihren Berechnungen benützte Wert von 1,39 Å verwendet werden.

Abb. 11 : Verwendete Bindungsabstände (in Å) und Eindungswinkel (in Grad)

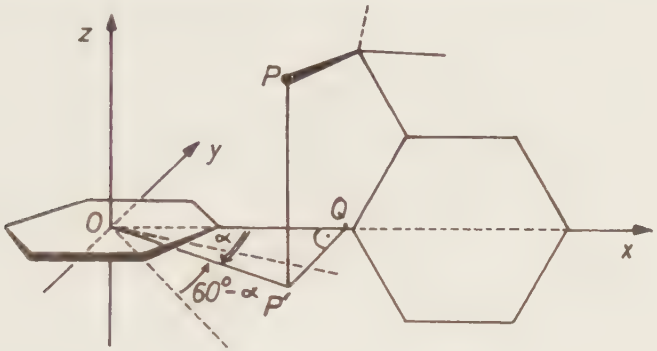


	Max	Min
b	1,48	1,51
d	1,53	1,50
f	1,10	1,09
g	1,10	1,08
α	120°	125°

Konstante Größen : a = c = 1,39 Å ; e = 1,54 Å
T (Tetraederwinkel) = 109,471°

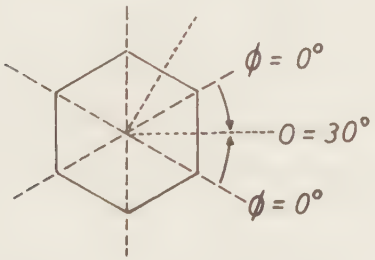
Weil das verwendete Computerprogramm die Lage der Atome in einem kartesischen Koordinatensystem berechnet, mußten die erhaltenen x- und y-Werte dem Zylinderkoordinatensystem angepaßt werden (Abb. 12, S. 55) :

Abb. 12 : Umrechnung der x,y-Werte in ϱ-Werte



$$\tan \alpha = \frac{y}{x} = \frac{P'Q}{O\,Q} \quad ; \quad \varrho = \frac{x}{\cos \alpha} = \frac{O\,Q}{\cos \alpha}$$

Wie schon in Kap. 3.2. erwähnt, variieren die Haigh-Mallion-Werte, im Gegensatz zu den Johnson-Bovey-Werten, im 60°-Bereich zwischen jeweils zwei Benzol-C-Atomen, entsprechend der Symmetrie des Benzol-Hexagons:



Schließlich wurden alle erhaltenen Zylinderkoordinaten auf die von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion verwendete Einheit von 1,39 Å (Benzol-C-C-Abstand) umgerechnet.

5.2. Vergleich der theoretischen Δδ-Werte von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion mit experimentellen Werten

Je nach Alkylsubstituent sind in den untersuchten Modellsubstanzen verschiedene Rotations- und Torsionsbewegungen zu erwarten. Die temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren lassen zwar in keinem Fall eine drastische Änderung der Signalform erkennen, doch gestatten Änderungen der Δδ (o,o'-p)-Werte entsprechender Alkylprotonen in Verbindung mit den in 2.2. erwähnten Ergebnissen von Konformationsuntersuchungen immerhin Rückschlüsse auf bevorzugte Stellungen einiger Alkylreste.

Für mehrere magnetisch äquivalente Alkylprotonen in o,o'- und p-Stellung wird jeweils nur ein Wert der chemischen Verschiebung beobachtet.

In diesen Fällen muß ein magnetisch wirksamer Ort gesucht werden, der einen Mittelwert magnetischer Beeinflussung aller während der Rotation durchlaufenen Stellungen der Protonen repräsentiert.

Um einen Effekt des alkylsubstituierten Phenylrings seinerseits ausschließen zu können, müssen die magnetisch wirksamen Orte der o,o'- und p-Alkylgruppen relativ zu diesem Ring in gleicher Position liegen. Andernfalls wäre eine Berücksichtigung des Unterschieds in Form eines geometrischen Korrekturglieds Δ(Δδ) notwendig.

Mit Hilfe der in 5.1. Beschriebenen Methode wurden die Zylinderkoordinaten der interessierenden Alkylprotonen oder magnetisch wirksamen Orte ermittelt und diesen die entsprechenden Δδ-Werte aus den Tabellen von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion zugeordnet.

Da die Tabellenwerte in Schritten von 0,1 Einheiten (= 0,139 Å) sowohl in ϱ- als auch z-Richtung angegeben sind, wurde zwischen jeweils zwei Δδ-Werten linear interpoliert. Der dadurch entstehende Fehler ist sehr gering und bleibt in dem durch die geometrische Unsicherheit verursachten Fehlerbereich. Durch gezielte Veränderung der geometrischen Lage einiger magnetisch wirksamer Orte wurde die Molekülbeweglichkeit berücksichtigt.

Die 2,4,6-Trimethylphenylgruppe ist in den Verbindungen (1), (2) und (18) enthalten.
In deren temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren läßt sich auch bei Erniedrigen der Temperatur bis auf -110°C (im Fall von (18)) keine wesentliche Linienformänderung erkennen (siehe Abb. 8a, S. 52). Daß für die o,o'- und p-Methylprotonen nur je ein Signal im NMR-Spektrum erscheint, ist auf deren schnelle Rotation zurückzuführen, die auch nicht durch die extremen sterischen Verhältnisse in (18) behindert wird.
Um die 2,4,6-Trimethylphenylgruppe als Ringstromsonde zur quantitativen Prüfung von Ringstromanisotropieeffekten anwenden zu können, sollte ein magnetisch wirksamer Ort gefunden werden, dem das Mittelwertssignal der drei Methylprotonen zugeordnet werden kann.
Koptyug et al.[94] ermittelten die theoretische Hochfeldverschiebung von o-Methylgruppen in verschieden stark verdrillten Methylbiphenylen, wobei für die Rotation eines Methylprotons in 10°-Schritten um die C_{Aryl}- C_{Methyl}-Achse die jeweiligen Zylinderkoordinaten berechnet und die zugehörigen Johnson-Bovey- $\Delta\delta$-Werte bestimmt wurden. Mit der Gleichung

$$\overline{\Delta\delta} = \frac{1}{36} \sum_{\alpha=0^\circ}^{\alpha=350^\circ} \Delta\delta_{z,\varrho}$$

erhielt Koptyug Durchschnittswerte, die eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentellen Werten zeigten :

Tab. 12 : Die Ergebnisse von Koptyug et al.[94]

Position der Methylgruppen	ϕ (nach Suzuki[44])	Ringstromeffekt (ppm) exp.	ber.
2	58°	0,12*)	0,19
2,2'	70°	0,30*)	0,31
2,2',3,3',4,4',5,5'	70°	0,31	0,31
2,2',4,4',6,6'	90°	0,44	0,40
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	90°	0,45	0,40

*) bezogen auf den δ-Wert von 4-Methylbiphenyl

Eβwein und Häfelinger[95] fanden bei der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung von Methyl-phenyl-anthracen- und Methyl-phenyl-triptycen-Derivaten eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und (nach Haigh-Mallion) berechneten Δδ-Werten verschiedener Methylprotonen-NMR-Signalaufspaltungen.
Hierbei wurde der Mittelpunkt der Kegelgrundfläche, welche durch die Rotation der drei Methylprotonen ausgebildet wird, als magnetisch wirksamer Ort der Methylgruppe angenommen.
Da die Berechnungen von Koptyug letzten Endes auf unendlich kleine Winkeländerungen ($\Delta\alpha \longrightarrow 0$) ausgedehnt werden müßten, wurde im Rahmen dieser Arbeit der von Eβwein und Häfelinger angegebene magnetisch wirksame Ort benützt. Tab. 14 (S. 59) und Abb. 13 (S. 60) zeigen die Änderung des theoretischen Δδ(o,o'-p)-Wertes der 2,4,6-Trimethylphenylgruppe bei Änderung des Verdrillungswinkels zwischen den Phenylringebenen.
Diesen theoretischen Werten lassen sich die den ^{1}H-NMR-Spektren von (1), (2) und (18) entnommenen experimentellen Werte gegenüberstellen (Tab. 13; Werte aus Tab. 6 und 7, S. 48) :

Tab. 13 : Signalaufspaltungen in den ^{1}H-NMR-Spektren von (1), (2) und (18) (Werte in ppm)[a]

Δδ(o,o'-p-CH_3) (1)	Δδ(o,o'-p-CH_3) (2)	Δδ(o,o'-p-CH_3)(18)
(+ 51°C, $\underline{+ 0,31}$ $CDCl_3$)	(+ 40°C, $\underline{+ 0,46}$[b] $CDCl_3$)	(+ 40°C, $\underline{+ 0,34}$ CCl_4)
(- 75°C, $\underline{+ 0,33}$ $CDCl_3$)	(- 64°C, $\underline{+ 0,48}$[b] $CDCl_3$)	(-110°C, $\underline{+ 0,38}$ CD_2Cl_2)

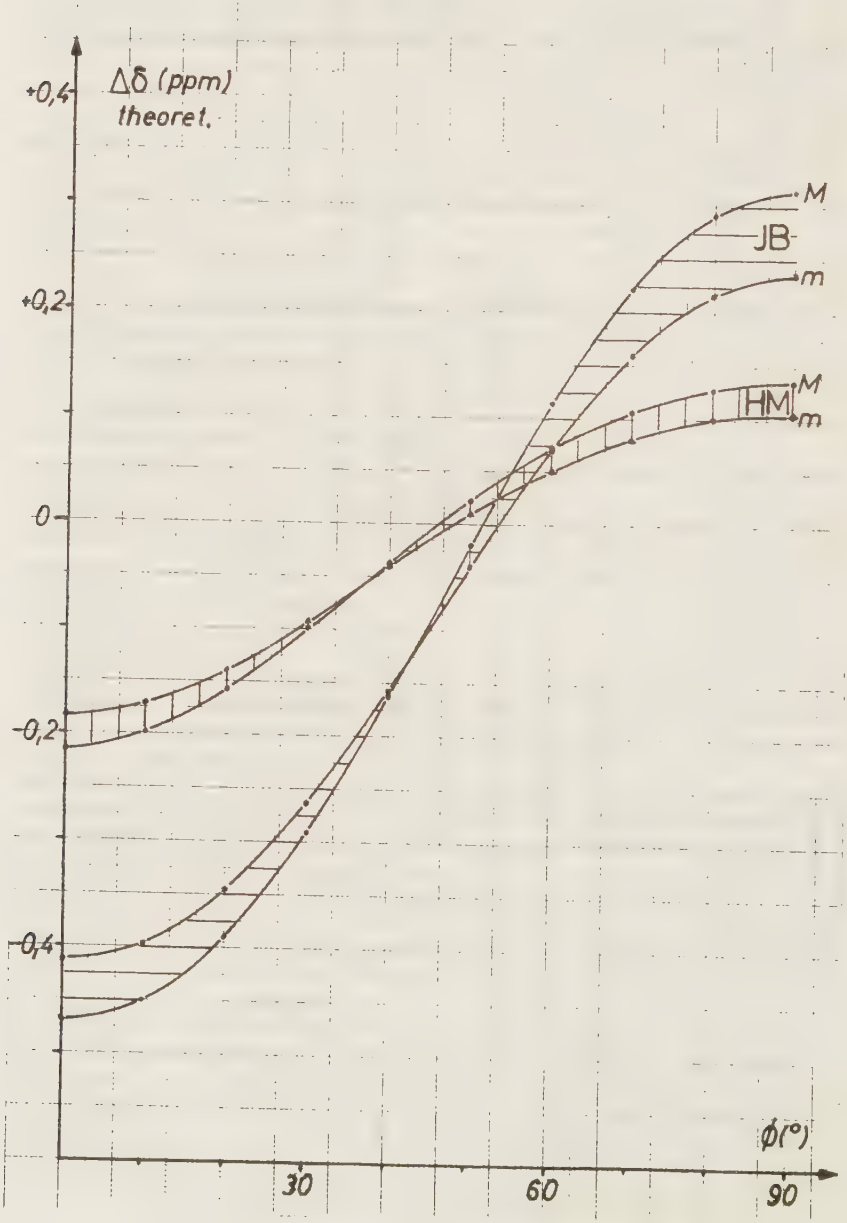
a) Δδ-Werte mit positivem Vorzeichen weisen auf eine Hochfeldverschiebung der o,o'-Alkylprotonen-NMR-Signale hin.
b) Die Werte wurden der Dissertation von F. Hack[8] entnommen.

Tab. 14 : Δδ(o,o'-p)-theoret. - (2,4,6-Trimethylphenylgruppe) - Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ϕ zwischen den Phenylringebenen. Geometrischer Ort : Mittelpunkt der Kegelgrundfläche, welche durch die Rotation der drei Methylprotonen ausgebildet wird.

ϕ (°)		ρ (Einh.:1,39 Å)	z	δ_{JB}(ppm)	Θ_{HM}(°)	δ_{HM}(ppm)
0	M	2,779	0	- 0,468	12,5	- 0,215
	m	2,900	0	- 0,414	14,5	- 0,183
10	M	2,757	0,355	- 0,450	13	- 0,198
	m	2,878	0,360	- 0,397	15	- 0,171
20	M	2,690	0,699	- 0,390	14,5	- 0,157
	m	2,812	0,709	- 0,346	16	- 0,139
30	M	2,585	1,022	- 0,291	17	- 0,099
	m	2,709	1,036	- 0,246	18,5	- 0,093
40	M	2,450	1,313	- 0,162	20,5	- 0,036
	m	2,576	1,332	- 0,157	22	- 0,040
50	M	2,297	1,565	- 0,020	25	+ 0,022
	m	2,427	1,587	- 0,040	27	+ 0,009
60	M	2,144	1,769	+ 0,114	28,5	+ 0,072
	m	2,278	1,794	+ 0,070	27	+ 0,050
70	M	2,010	1,920	+ 0,222	20,5	+ 0,106
	m	2,149	1,947	+ 0,160	19	+ 0,080
80	M	1,918	2,012	+ 0,291	10,5	+ 0,127
	m	2,061	2,041	+ 0,217	10	+ 0,101
90	M	1,885	2,043	+ 0,314	0	+ 0,135
	m	2,029	2,072	+ 0,237	0	+ 0,105

M = "Max"-Geometrie ; m = "Min"-Geometrie

Abb. 13 : Graphische Darstellung der Werte aus Tab. 14



Die größte Differenz $\Delta\delta(o,o'\text{-p-}CH_3)$ bei einem Methylbiphenylderivat wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum von 2,4',6,6'-Tetramethylbiphenyl mit 0,49 ppm beobachtet[96].
Für zwei Halogenderivate von (1) stehen Ergebnisse direkter Strukturuntersuchungen zur Verfügung (siehe Kap. 2.1.). Da die Verwendung der genauen Röntgenstrukturdaten von 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl[34] wegen des Einflusses von Kristallpackungseffekten auf die Struktur weniger geeignet ist, wurde nur die mit Hilfe von Elektronenbeugungsexperimenten bestimmte Molekülgeometrie von 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl[39] berücksichtigt.
Der Halogensubstituent hat keinen Einfluß auf die Verdrillung der Phenylringebenen. Deshalb können folgende Strukturdaten für die Untersuchung von (1) übernommen werden :

$a = c = 1{,}390$ Å $\quad \phi = 77{,}5 \pm 2{,}1^\circ$
$b = 1{,}488$ Å $\quad \alpha = 124{,}9^\circ$
$f = 1{,}097$ Å (siehe Abb. 11, S. 54)

Nach Umrechnung dieser Daten in Zylinderkoordinaten und Vergleich mit den Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion-Tabellen erhält man folgende Ergebnisse (Tab. 15) :

Tab. 15 :

ϕ (°)	ρ (Einh.:1,39 Å)	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	Θ_{HM}(°)	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
77,5	2,037	2,044	+ 0,229	13	+ 0,103
+ 2,1	2,021	2,059	+ 0,239	11	+ 0,107
- 2,1	2,054	2,026	+ 0,218	15	+ 0,100

Man sieht, daß der Johnson-Bovey-Wert noch relativ nahe beim experimentellen Wert (+ 0,31 ppm) liegt, während der entsprechende Haigh-Mallion-Wert etwa um den Faktor 3 zu klein ist.
Der beim Bimesityl (2) experimentell ermittelte Wert $\Delta\delta(o,o'\text{-p-}CH_3)$ = 0,46 ppm weicht stark von den nach Johnson-Bovey und Haigh-Mallion für einen Verdrillungswinkel

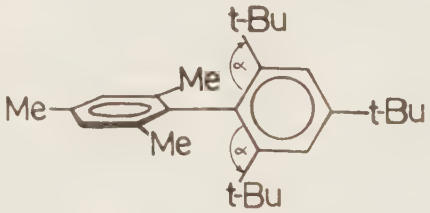
von 90° berechneten Werten ab :

$$\Delta\delta_{JB} = 0{,}237 - 0{,}314 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{HM} = 0{,}105 - 0{,}135 \text{ ppm}$$

Die Ursache für diesen Unterschied könnte einerseits in der zu groben Vereinfachung bei der Annahme des magnetisch wirksamen Ortes, andererseits aber auch in der Beeinflussung des π-Systems durch den induktiven Effekt der Methylgruppen zu suchen sein, da die theoretischen Berechnungen einen ungestörten Benzolring voraussetzen.
Wenn man annimmt, daß die sterischen Auswirkungen der vier o-Methylgruppen in (2) zu der maximalen Verdrillung der Phenylringebenen um 90° führen, so überrascht die im ^{1}H-NMR-Spektrum von (18) beobachtete, um mehr als 0,10 ppm geringere Aufspaltung von nur 0,34 ppm.

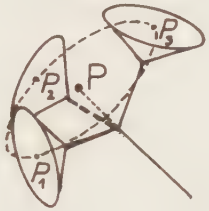
Abb. 14 :



Wegen der im Vergleich zu (2) noch größeren sterischen Hinderung durch die tert.-Butyl-Substituenten tritt hier wahrscheinlich eine gegenseitige Abstoßung der voluminösen o-Alkylreste auf, die zu einer Vergrößerung des Winkels ∝ (Abb. 14) und damit einer Entfernung der Alkylgruppen aus dem abschirmenden Bereich des diamagnetischen Anisotropiekegels des jeweiligen Nachbarphenylrings führt. Die starke Abstoßung kann zusätzlich zu einer Deformation der Elektronenhüllen der Methylprotonen führen, was einen entschirmenden Effekt ("Van der Waals-Effekt") zur Folge hat.
Auch im Fall der 2,4,6-Tri-tert.-butylphenylgruppe läßt sich in den Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren keine Änderung

der o- und p-tert.-Butylmethylprotonensignalform beobachten. Da sich die Rotation der tert.-Butylgruppe nicht einfrieren ließ, wurde hier der Mittelpunkt P der Kegelgrundfläche, die durch Rotation der drei vorher erwähnten magnetisch wirksamen Orte der Methylgruppen (P_1, P_2, P_3) gebildet wird, als magnetisch wirksamer Ort gewählt (Abb.15).

Abb. 15 : Magnetisch wirksamer Ort der tert.-Butylgruppe



Die Koordinaten dieses Punktes wurden in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel zwischen den Phenylringebenen berechnet und die entsprechenden theoretischen $\Delta\delta$(o,o'-p)-Werte von Johnson-Bovey und Haigh-Mallion zugeordnet (Tab. 17 und Abb. 16, S. 64).
Wegen der extremen sterischen Hinderung durch die tert.-Butylgruppen wurde auf die Berücksichtigung von Winkeln unter 60° verzichtet.
Während in (5) eine Verdrillung von ca. $80 - 90^{\circ}$ angenommen werden kann, stehen die Phenylringebenen in (18) sicher senkrecht aufeinander ($\phi = 90^{\circ}$). Folgende theoretischen und experimentellen Werte lassen sich gegenüberstellen :

Tab. 16 : Theoretische und experimentelle $\Delta\delta$(o,o'-p)-Werte der 2,4,6-Tri-tert.-butylphenylgruppe

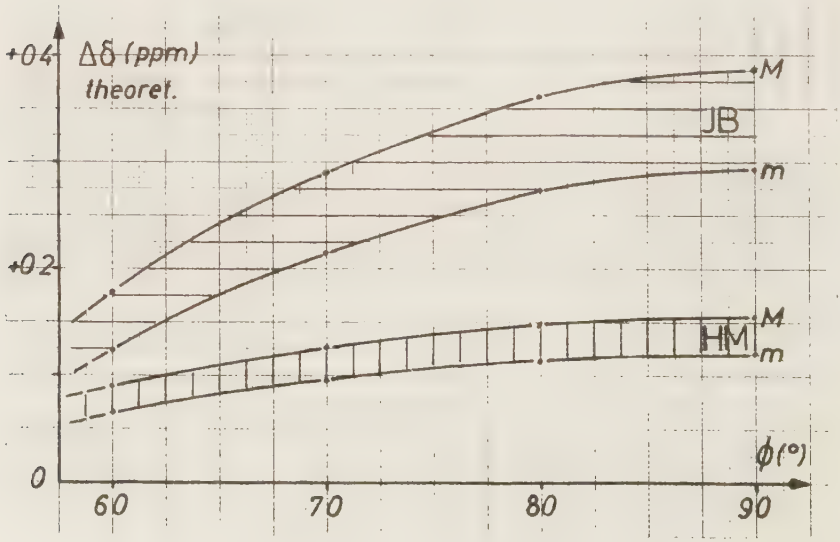
Verb.	$\Delta\delta$(o,o'-p-t-Bu-CH_3)$_{a)}$ (theoret.) (ppm)		$\Delta\delta$(o,o'-p-t-Bu-CH_3)$_{b)}$ (experim.)(ppm)
	Johnson-Bovey	Haigh-Mallion	
(5)	0,272 - 0,385	0,114 - 0,155	0,29 - 0,31
(18)	0,292 - 0,385	0,120 - 0,155	0,34 - 0,35

a) siehe Tab. 17, S.64 b) siehe Tab. 7 u. 8, S. 48

Tab. 17 : Δδ(o,o'-p)-theoret. - (2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenylgruppe) - Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ϕ zwischen den Phenylringebenen.
Geometrischer Ort : siehe Abb. 15, S. 63

ϕ (°)		(Einh.:1,39 Å) ρ	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	Θ_{HM}(°)	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
60	M	2,092	1,913	+ 0,178	28	+ 0,090
	m	2,247	1,956	+ 0,123	30	+ 0,065
70	M	1,931	2,076	+ 0,290	23	+ 0,126
	m	2,090	2,123	+ 0,214	22	+ 0,096
80	M	1,818	2,175	+ 0,360	12	+ 0,147
	m	1,981	2,225	+ 0,272	11,5	+ 0,114
90	M	1,777	2,209	+ 0,385	0	+ 0,155
	m	1,942	2,259	+ 0,292	0	+ 0,120

Abb. 16 : Graphische Darstellung der Werte aus Tab. 17



Wegen der durch die extremen sterischen Verhältnisse beeinflußten Molekülgeometrien (Verschiebung zu "Min"-Koordinaten) sollten die idealen theoretischen Werte näher bei 0,300 ppm (JB) bzw. 0,120 ppm (HM) liegen.
Wiederum stimmen die Johnson-Bovey-Werte gut mit den experimentellen Werten überein, während die Haigh-Mallion-Tabellen Werte liefern, die um den Faktor 3 zu niedrig sind.
Im Vergleich zu den übrigen 2,4,6-Trialkylphenylgruppen verfügt der 2,4,6-Triisopropylphenylrest über wesentliche Vorteile. Wie schon in 2.2. erwähnt, können sich die Isopropylreste bei genügend tiefer Temperatur in einer bevorzugten Stellung zum Phenylring einpendeln. Dies hat zur Folge, daß der geometrische Ort des Isopropyl-Methinprotons genauer fixierbar ist und dadurch auch ein besserer Vergleich von experimentellen mit theoretischen $\Delta\delta$-Werten ermöglicht wird.

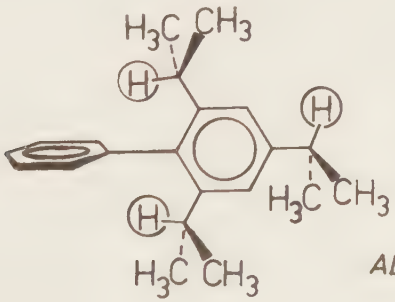


Abb. 17

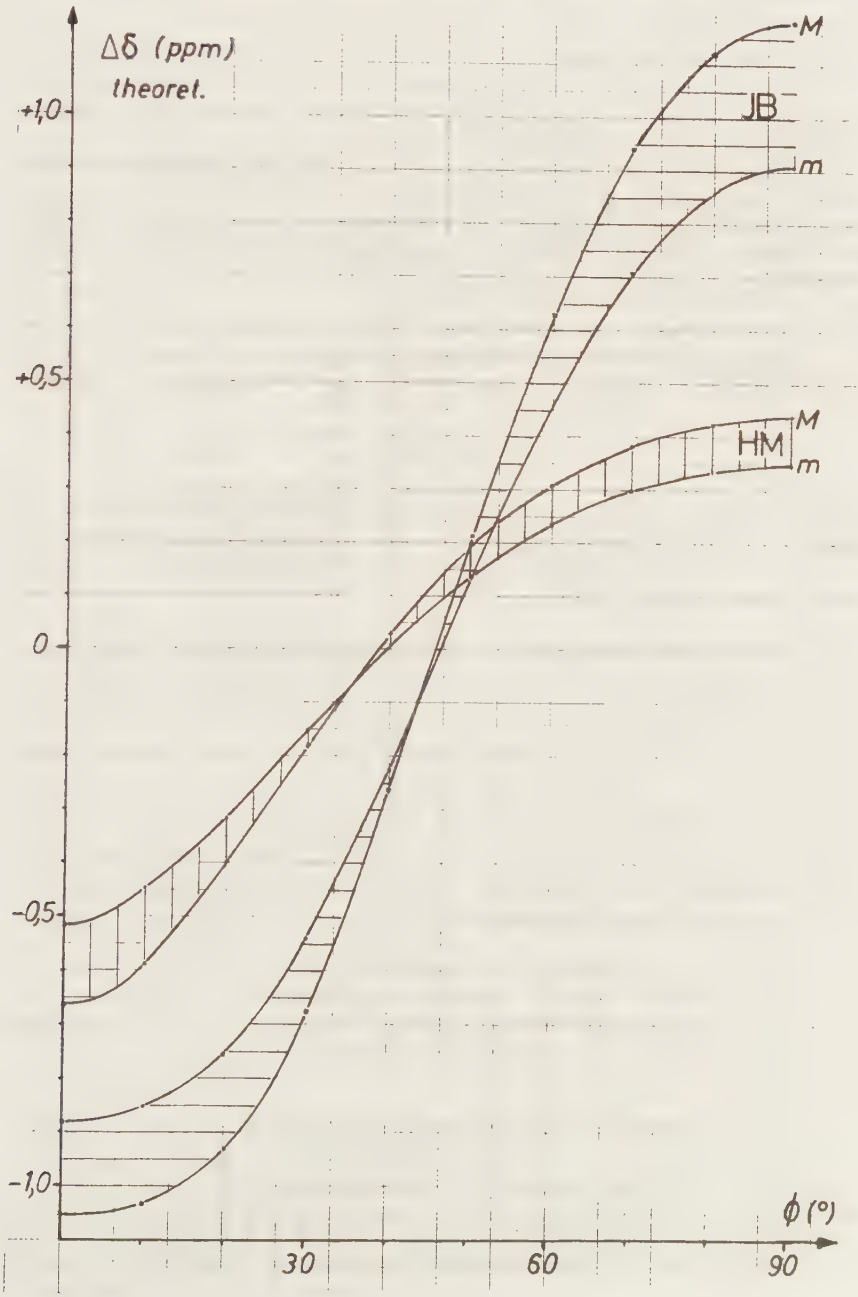
Mit der Annahme einer in Abb. 17 gezeigten Stellung der Isopropylgruppen zum substituierten Phenylring wurde die theoretische Aufspaltung $\Delta\delta$(o,o'-p) der Isopropyl-Methinprotonen-NMR-Signale in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ϕ zwischen den Phenylringebenen berechnet (Tab. 18 und Abb. 18).
Wegen der angenommenen bevorzugten Stellung der Isopropylgruppen sollten die sterischen Verhältnisse zu einem ähnlichen Verdrillungswinkel ϕ wie in (1) führen.

Tab. 18 : Δδ(o,o'-p)-theoret. - (2,4,6-Triisopropylphenylgruppe) - Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel φ zwischen den Phenylringebenen.

Geometrischer Ort : Isopropyl-Methinproton (siehe Abb.17)

φ (°)		(Einh.:1,39 Å) ρ	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	φ_{HM}(°)	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
0	M	2,082	0	- 1,050	6,5	- 0,665
	m	2,225	0	- 0,882	7,5	- 0,518
10	M	2,061	0,291	- 1,033	7	- 0,587
	m	2,204	0,307	- 0,854	8	- 0,447
20	M	2,001	0,573	- 0,931	8	- 0,399
	m	2,141	0,605	- 0,756	9	- 0,317
30	M	1,906	0,838	- 0,677	10,5	- 0,179
	m	2,042	0,885	- 0,542	11,5	- 0,151
40	M	1,782	1,077	- 0,263	14	+ 0,032
	m	1,913	1,137	- 0,227	15	+ 0,009
50	M	1,639	1,283	+ 0,213	19	+ 0,196
	m	1,765	1,355	+ 0,134	20	+ 0,137
60	M	1,493	1,451	+ 0,629	26	+ 0,308
	m	1,614	1,532	+ 0,460	27	+ 0,234
70	M	1,362	1,574	+ 0,941	25	+ 0,383
	m	1,479	1,662	+ 0,708	24	+ 0,299
80	M	1,270	1,650	+ 1,120	13	+ 0,424
	m	1,384	1,742	+ 0,858	13	+ 0,336
90	M	1,236	1,675	+ 1,180	0	+ 0,438
	m	1,350	1,769	+ 0,908	0	+ 0,347

Abb. 18 : Graphische Darstellung der Werte aus Tab. 18 :



Ein Verdrillungswinkel von 80° führt zu folgenden Werten:

		m		M
Theoretisch :				
Johnson-Bovey :	$\Delta\delta$ =	0,858	-	1,120 ppm
Haigh-Mallion :	$\Delta\delta$ =	0,336	-	0,424 ppm
Experimentell :				
(+ 96° —— - 136°C) :	$\Delta\delta$ =	0,31	-	0,45 ppm

Obwohl hier die Werte von Haigh-Mallion, im Gegensatz zu denen von Johnson-Bovey, sehr gut mit den experimentellen Werten übereinzustimmen scheinen, sollten sie erst beurteilt werden, wenn die Torsion der Isopropylgruppe um die C_{Aryl}-C_{α}-Bindung berücksichtigt worden ist (siehe Abb.19).

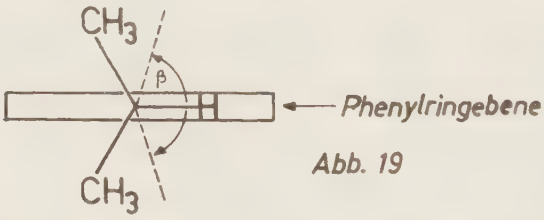


Abb. 19

Die Abhängigkeit der theoretischen $\Delta\delta$-Werte vom Torsionswinkel β (Abb. 19) bei einer Verdrillung der Phenylringebenen um 90° ist Tab. 19 und Abb. 20 (S. 69) zu entnehmen.

Der bei - 136°C gemessene Wert ($\Delta\delta$ = 0,45 ppm) sollte zum Vergleich mit den theoretischen Kurven in Abb. 20 herangezogen werden, weil bei dieser Temperatur die Voraussetzung ϕ = 90° noch am ehesten erfüllt ist. Außerdem wurde angenommen, daß der Unterschied des Torsionseffekts zwischen o- und p-Isopropylgruppe innerhalb der Fehlergrenze der theoretischen Kurve ("Min-Max") bleibt.

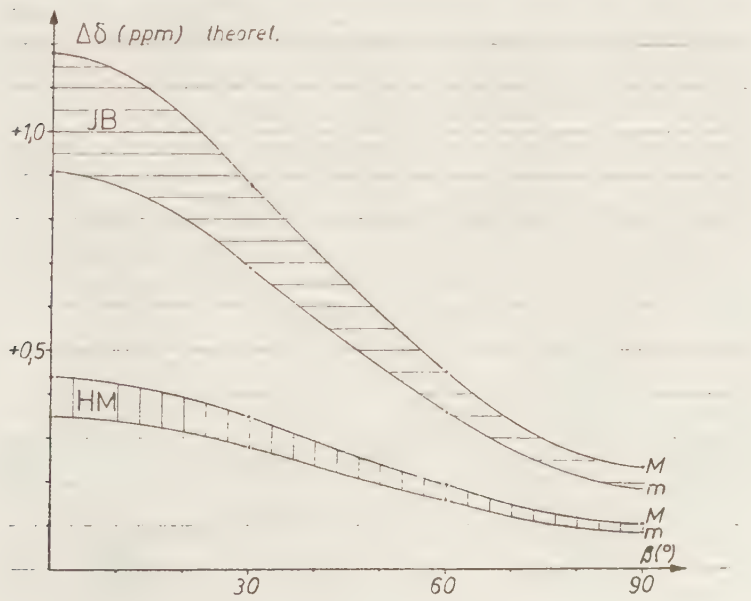
Mit dem experimentellen Wert $\Delta\delta$ = 0,45 ppm erhält man nach Haigh-Mallion einen Torsionswinkel β = 0°, nach Johnson-Bovey dagegen β = 50 - 60°.

Da die Annahme einer starren, in ihrer Drehbarkeit völlig gehinderten Isopropylgruppe sicherlich unrealistisch ist, kann man schließlich auch an diesem Beispiel zeigen, daß die Johnson-Bovey-Werte besser durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden als die Haigh-Mallion-Werte.

Tab. 19 : $\Delta\delta$(o,o'-p)-theoret. - Abhängigkeit vom Torsionswinkel β bei Drehung der Isopropylgruppe um die Aryl-C_α-Bindung. Geometrischer Ort : Isopropyl-Methinproton. Ausgangslage ($\beta = 0^\circ$) : Bindung Methinproton-C_α liegt in der Ebene des substituierten Phenylrings. - $\phi = 90^\circ$ -

β (°)		ρ (Einh.:1,39 Å)	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	Θ_{HM}(°)	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
0	M	1,236	1,675	+ 1,180	0	+ 0,438
	m	1,350	1,769	+ 0,908	0	+ 0,347
30	M	1,374	1,725	+ 0,881	26	+ 0,346
	m	1,486	1,810	+ 0,688	24,5	+ 0,278
60	M	1,688	1,861	+ 0,452	17	+ 0,193
	m	1,802	1,925	+ 0,359	18,5	+ 0,158
90	M	2,025	2,048	+ 0,235	7,5	+ 0,104
	m	2,151	2,081	+ 0,183	9	+ 0,083

Abb. 20 : Graphische Darstellung der Werte aus Tab. 19

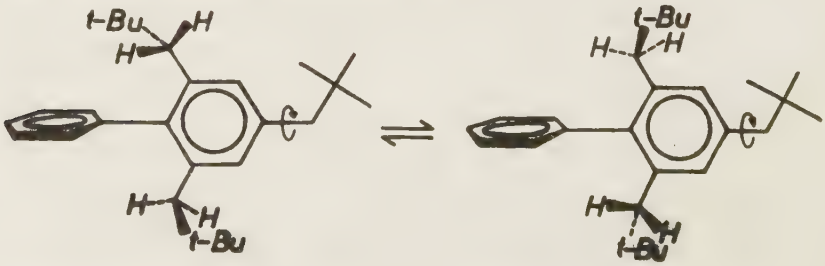


Die wohl überraschendste Beobachtung ist die Aufspaltung der o,o'-p-Methylenprotonensignale der 2,4,6-Trineopentylphenylgruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum von (6).
Bei Zimmertemperatur beobachtet man einen Δδ-Wert von nur + 0,05 ppm, während die entsprechenden Signale der 2,4,6-Triethylphenylgruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum von (3) um 0,34 ppm hochfeldverschoben werden.
Eine Gegenüberstellung einiger wichtiger temperaturabhängiger Δδ(o,o'-p)-Werte (Tab. 20) verdeutlicht diesen krassen Unterschied :

Tab. 20 : Experimentelle Δδ-Werte (Verb. (3) und (6))

Δδ(o,o'-p-CH_2-) (ppm) (3)		Δδ(o,o'-p-CH_2-) (ppm) (6)	
(- 75°C, $CDCl_3$)	+ 0,38	(- 88°C, CD_2Cl_2)	0
(+ 96°C, $C_2D_2Cl_4$)	+ 0,32	(+110°C, $C_2D_2Cl_4$)	+ 0,07

Während im ^{1}H-NMR-Spektrum von (3) beim Erniedrigen der Meßtemperatur eine Zunahme von Δδ(o,o'-p-CH_2-) zu beobachten ist, zeigt der Wert im Fall von (6) die entgegengesetzte Tendenz (siehe Abb. 9, S. 52).
Als Erklärung hierfür kann nur der im Vergleich zur Methylgruppe wesentlich größere sterische Einfluß der tert.-Butylgruppe herangezogen werden. Im Gegensatz zu den o,o'- und p-Ethylgruppen, die, wie die experimentellen Werte (siehe Tab. 10, S. 50) nahelegen, bei Zimmertemperatur relativ unbehindert rotieren können, pendeln die o,o'-Neopentylgruppen zwischen den in Abb. 21 gezeigten Positionen. Mit Hilfe von Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß die sterischen Wechselwirkungen in diesen Positionen auf ein Mindestmaß reduziert sind.



Die Aufenthaltsdauer der Methylenprotonen in Positionen verschiedener Larmorfrequenzen ist zu klein, um im ^{1}H-NMR-Spektrum als AB-System beobachtet werden zu können. Gleichzeitig ist hiermit die freie Rotation der p-Neopentylgruppe bewiesen, da andernfalls infolge diastereotoper o,o'-Neopentyl-Methylenprotonen wiederum ein AB-System erscheinen müßte (siehe Kap. 2.2.).
Für die in Abb. 21 gezeigten Gleichgewichtskonformationen wurden die Zylinderkoordinaten des Punktes berechnet, der die Verbindungslinie der beiden Methylenprotonen halbiert. Diesem als magnetisch wirksam angenommenen Ort (P in Abb. 22) wurden die Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion- δ-Werte zugeordnet (Tab. 21).

Tab. 21 : $\Delta\delta$(o,o'-p-CH_2-)-theoret. - Punkt P (Abb. 22)

$\phi = 90^\circ$	ρ	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	$\Theta_{HM}(^\circ)$	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
M	1,919	2,048	+ 0,293	11	+ 0,127
m	2,053	2,081	+ 0,182	10,5	+ 0,101

Weil die o- und p-Neopentylgruppen unterschiedliche geometrische Positionen zum substituierten Phenylring einnehmen, mußte, wie anfangs schon erwähnt wurde, ein Korrekturglied $\Delta(\Delta\delta)$ berücksichtigt werden.
Die Methylenprotonen der frei rotierenden p-Neopentylgruppe durchlaufen dieselben Positionen wie die Methylprotonen, weshalb hier auch der magnetisch wirksame Ort der Methylgruppe (P' in Abb. 22) in der Gleichung $\Delta(\Delta\delta) = \Delta\delta(P') - \Delta\delta(P)$ verwendet wurde.

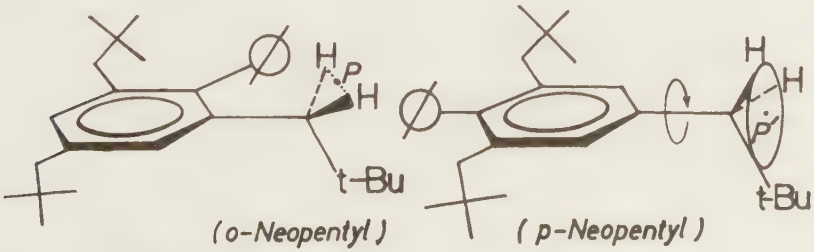


Abb. 22

Tab. 22 enthält die zur Bestimmung des $\Delta(\Delta\delta)$-Wertes nötigen Daten :

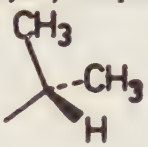
Tab. 22 : Einfluß des substituierten Phenylrings

(P)	(Einh.:1,39 Å)				
	ρ	z	δ_{JB}(ppm)	Θ_{HM}(°)	δ_{HM}(ppm)
M	2,394	0,370	- 0,685	0	- 0,342
m	2,370	0,370	- 0,705	0	- 0,356
(P')					
M	2,367	0	- 0,745	0	- 0,424
m	2,338	0	- 0,771	0	- 0,446

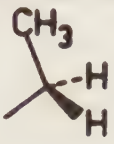
Das Sekundärfeld des substituierten Phenylrings übt demnach auf die p-Neopentylmethylenprotonen einen stärkeren entschirmenden Einfluß aus als auf die in o,o'-Position befindlichen.
Mit den Werten aus Tab. 22 erhält man nach Johnson-Bovey eine Korrektur $\Delta(\Delta\delta)$ zwischen 0,060 und 0,066 ppm, die zum "Normalwert" (Tab. 21, S. 71) von 0,182 - 0,293 ppm addiert werden muß.
Bei einer Verdrillung der Phenylringebenen um 90° liegt der korrigierte theoretische Wert $\Delta\delta$(o,o'-p) bei 0,248 - 0,353 ppm, in einem Bereich, in dem auch die übrigen, vorher besprochenen Werte der Methyl- und Methin-Protonen liegen. Selbst die Haigh-Mallion-Werte liegen in diesem Fall weit höher als der experimentelle Wert. Mit einem Korrekturfaktor von 0,082 - 0,090 ppm erhält man mit dem "Normalwert" aus Tab. 21 einen theoretischen $\Delta\delta$(o,o'-p)-Wert von 0,191 - 0,209 ppm.
Die Ursache für das Versagen in diesem Fall ist teilweise im relativ ungenauen geometrischen Ansatz zu suchen.

Erwähnenswert ist ein Vergleich von experimentellen Δδ-Werten der Ethyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-Methylprotonen :

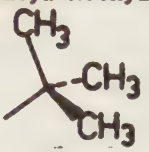
Alkylrest :



Isopropyl-



Ethyl-

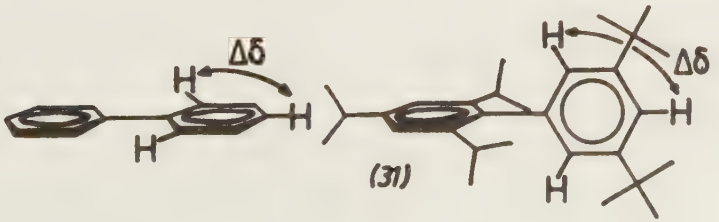


tert.-Butyl-

Δδ(o,o'-p) (ca. + 20°C)	+ 0,23	+ 0,27	+ 0,30 (ppm)

Die unterschiedlichen Werte lassen sich als Zeichen dafür deuten, daß Konformationen der o,o'-Ethyl- und Isopropylreste, bei denen die sterisch wirksamen Methylgruppen vom unsubstituierten Phenylring weggerichtet sind, trotz relativ freier Beweglichkeit im zeitlichen Mittel stärker zur Geltung kommen. Bei der Isopropylgruppe ist dieser Effekt wegen des sterischen Einflusses zweier Methylgruppen stärker ausgeprägt als bei der Ethylgruppe. Für die tert.-Butylgruppe läßt sich dagegen keine eindeutig begünstigte Konformation angeben.

Während eine genaue Anwendung von 2,4,6-Trialkylphenylgruppen als NMR-Ringstromsonden durch die erwähnten konformativen Probleme beeinträchtigt wird, lassen sich die Koordinaten der o,o'-p-Phenylprotonen in Biphenyl und dem Alkylbiphenyl (31) ohne weitere Näherungen für verschiedene Verdrillungswinkel ϕ der Phenylringebenen berechnen und die theoretischen Δδ-Werte ermitteln.



(31)

Tab. 24 (S. 75) und Abb. 23 (S. 76) zeigen die Abhängigkeit der theoretischen $\Delta\delta$(o,o'-p-H)-Werte vom Verdrillungswinkel ϕ zwischen den Phenylringebenen.
Die experimentellen $\Delta\delta$-Werte (Tab. 23) wurden den ^{1}H-NMR-Spektren von Biphenyl und dem wesentlich stärker verdrillten (31) (siehe S. 73) entnommen. Im Fall von Biphenyl wurden die Ergebnisse der von Mayo und Goldstein[49)] durchgeführten Computer-Analyse des AA'BB'C-Spinsystems verwendet.

Tab. 23 : Experimentelle $\Delta\delta$(o,o'-p-H)-Werte (ppm)

Biphenyl		(31)	
(+ 28°C, $CDCl_3$)	- 0,27	(+ 21°C, $CDCl_3$)	+ 0,31

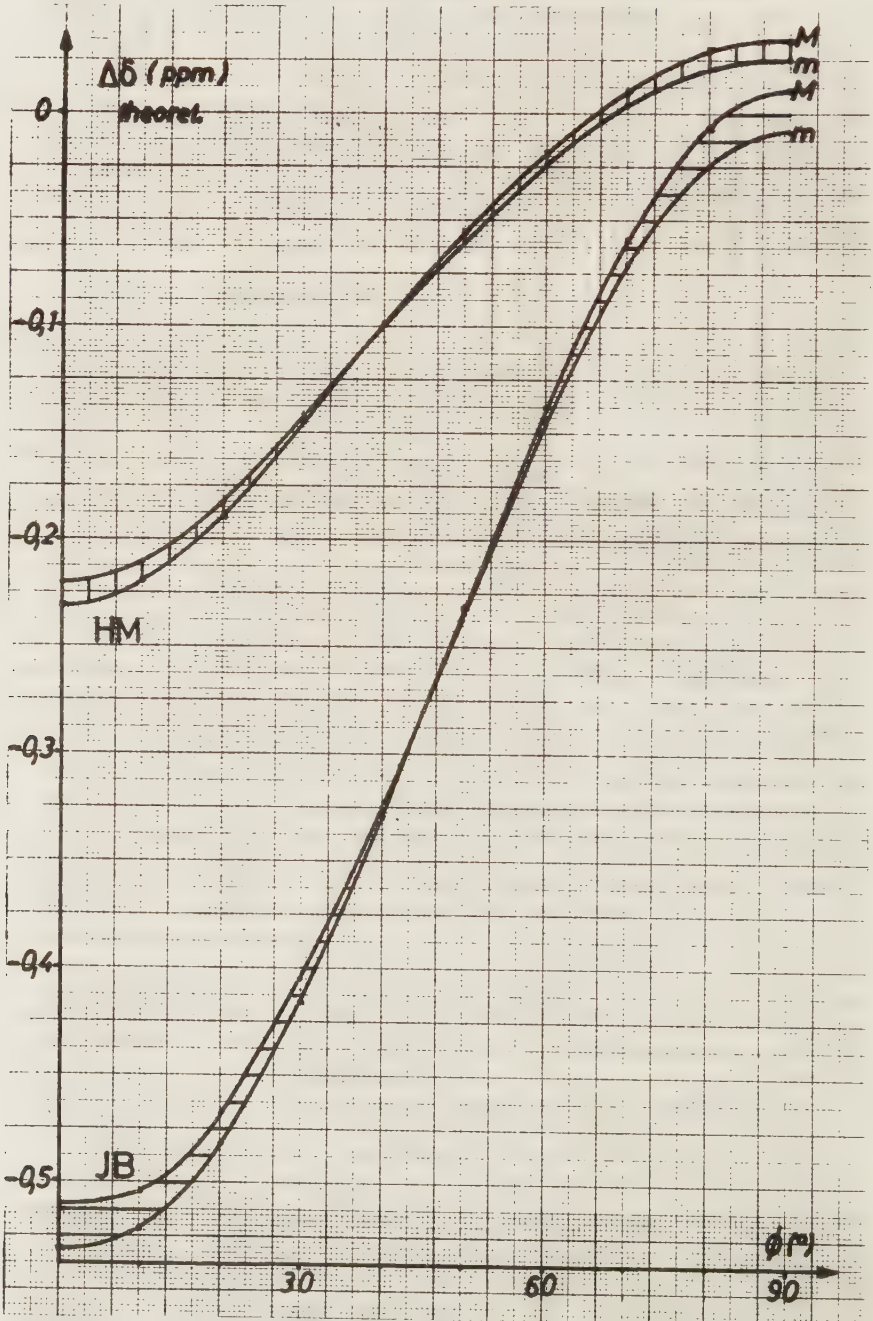
Dem mittels Elektronenbeugung an Biphenyl direkt bestimmten Verdrillungswinkel von 42°[35)] lassen sich theoretische $\Delta\delta$-Werte von - 0,31 ppm (Johnson-Bovey) und - 0,09 ppm (Haigh-Mallion) zuordnen.
Für den experimentellen Wert ($\Delta\delta$ = - 0,27 ppm) erhält man andererseits einen Verdrillungswinkel von 46° nach Johnson-Bovey, während sich den Haigh-Mallion-Tabellen, selbst bei koplanarer Anordnung der Phenylringebenen, nur eine maximale Tieffeldverschiebung von - 0,231 ppm entnehmen läßt.
Bei der in (31) fast senkrechten Anordnung der Phenylringebenen zueinander liegen die o,o'-H-Atome nahe an der Grenze zwischen den ab- und entschirmenden Bereichen des theoretisch berechneten Sekundärfeldes. In diesem Bereich ist die Differenz zwischen Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion-Werten sehr gering (ca. 0,02 ppm).
Im ^{1}H-NMR-Spektrum von (31) beobachtet man jedoch eine unerwartet starke Hochfeldverschiebung der 2,6-Phenylprotonensignale (+ 0,31 ppm !).
Da hier jedoch, wie im Fall von (18), ein durch den induktiven Effekt der Alkylgruppen "gestörter" Benzolring beobachtet wird, sollte diese Diskrepanz zwischen experimentellem und theoretischem Wert nicht zu hoch bewertet werden.

Tab. 24 : Δδ(o,o'-p)-theoret. - (Phenylprotonen)
Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel φ zwischen den Phenylringebenen

(Einh.:1,39 Å)

φ (°)		ρ	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	Θ_{HM}(°)	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
0	M	2,657	0	- 0,531	24,5	- 0,231
	m	2,688	0	- 0,510	25	- 0,221
10	M	2,643	0,267	- 0,522	25	- 0,219
	m	2,675	0,266	- 0,505	25,5	- 0,211
20	M	2,604	0,527	- 0,482	26	- 0,189
	m	2,636	0,524	- 0,468	27	- 0,183
30	M	2,543	0,770	- 0,416	28,5	- 0,145
	m	2,577	0,766	- 0,405	29	- 0,142
40	M	2,466	0,990	- 0,330	28,5	- 0,099
	m	2,501	0,985	- 0,325	28	- 0,099
50	M	2,380	1,180	- 0,232	24,5	- 0,055
	m	2,419	1,174	- 0,234	24	- 0,060
60	M	2,298	1,334	- 0,138	19,5	- 0,018
	m	2,338	1,327	- 0,146	19	- 0,024
70	M	2,228	1,447	- 0,059	13,5	+ 0,011
	m	2,270	1,440	- 0,073	13,5	+ 0,004
80	M	2,181	1,516	- 0,007	7	+ 0,030
	m	2,225	1,509	- 0,025	7	+ 0,021
90	M	2,165	1,540	+ 0,011	0	+ 0,034
	m	2,209	1,532	- 0,009	0	+ 0,025

Abb. 23 : Graphische Darstellung der Werte aus Tab. 24 :



5.3. Untersuchung der ^{13}C-NMR-Spektren

Obwohl schon im Rahmen mehrerer Arbeiten der ^{13}C-NMR-spektroskopische Nachweis eines Ringstromeffekts gelungen zu sein scheint (siehe Kap. 3.2.2.), wurde bisher noch kein Versuch unternommen, die Gültigkeit der Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion-Werte für ^{13}C-Resonanzen zu untersuchen. Die hier synthetisierten 2,4,6-Trialkylbiphenylderivate sollten sich für diesen Zweck eignen.
Das in 5.1. und 5.2. ausführlich beschriebene Verfahren zur Berechnung der Zylinderkoordinaten magnetisch wirksamer Orte mit Zuordnung der Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion- $\Delta\delta$-Werte wurde auch bei der Untersuchung der Alkyl-C-Atome angewendet.
Am interessantesten sind die α-C-Atome, deren Koordinaten nur mit dem Verdrillungswinkel ϕ zwischen den Phenylringebenen variieren.
Da die Verdrillungswinkel aller betrachteten 2,4,6-Trialkylbiphenyle im Bereich von 70 - 90° liegen, sind auf Grund der bei der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung gewonnenen Erfahrungen keine drastischen Änderungen der theoretischen $\Delta\delta$-Werte zu erwarten.
Tab. 25 zeigt die Koordinaten und zugehörigen Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion-Werte der α-C-Atome und des angenommenen magnetisch wirksamen Orts der β-C-Atome.
Zur besseren Übersicht werden die schon in Tab. 5, S. 46 gezeigten experimentellen δ-Werte in Abb. 24, S. 78 als Strichspektren dargestellt.

Tab. 25 : Theoretische ^{13}C-NMR- $\Delta\delta$-Werte

a) Geometrischer Ort : α-C-Atome der Alkylgruppen

ϕ = 90°	ρ	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	Θ_{HM}(°)	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
M	2,014	1,819	+ 0,195	0	+ 0,104
m	2,130	1,844	+ 0,143	0	+ 0,076

Tab. 23 : Theoretische ^{13}C-NMR- $\Delta\delta$-Werte - Fortsetzung -

b) Geometrischer Ort : Der Mittelpunkt P der Kegelgrundfläche, die durch Rotation dreier β-C-Atome gebildet wird.

$\phi = 90^\circ$	ρ	z	$\Delta\delta_{JB}$(ppm)	$\Theta_{HM}(^\circ)$	$\Delta\delta_{HM}$(ppm)
M	1,827	2,129	+ 0,355	0	+ 0,146
m	1,986	2,173	+ 0,276	0	+ 0,114

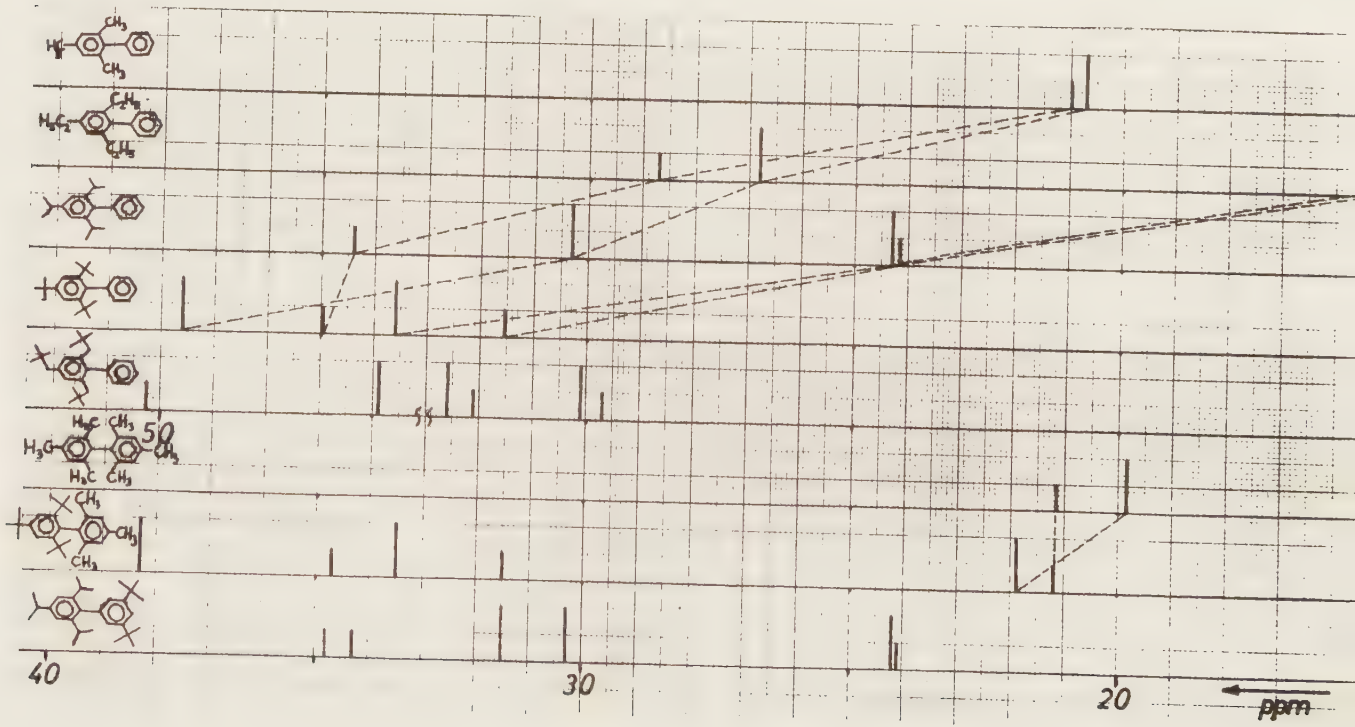
Betrachtet man die in Tab. 5, S. 46 und Abb. 24, S. 79 gezeigten experimentellen $\Delta\delta$-Werte der α-C-Atome, so fallen folgende Effekte auf :
Die Werte sind bis um das Zwanzigfache größer als die theoretisch berechneten, wobei vom Methyl- bis zum Neopentyl-α-C-Atom in den 2,4,6-trisubstituierten Alkylbiphenylen eine unverhältnismäßig starke Zunahme der Hochfeldverschiebungsbeträge der o,o'-^{13}C-NMR-Signale zu beobachten ist :

	Methyl- (1)	Ethyl- (3)	Isopropyl- (4)	Neop.-(6)
$\Delta\delta$ (ppm)	+ 0,3	+ 1,9	+ 4,1	+ 4,4

Theoretisch sollten sich die Werte nur geringfügig in der Größenordnung von ca. 0,1 ppm ändern und, bei einer Verdrillung der Phenylringebenen um 90°, einen Maximalwert von 0,195 ppm (nach Johnson-Bovey) erreichen.
Überraschenderweise stellt man im Fall der tert.-Butylverbindung (5) eine Tieffeldverschiebung der o,o'-α-^{13}C-NMR-Signale um 2,6 ppm fest.
Unerwartet ist auch das Verhalten der Mesityl-Methyl-^{13}C-Signale in den ^{13}C-NMR-Spektren von (1), (2) und (18) :

	(1)	(2)	(6)
$\Delta\delta$ (ppm)	+ 0,3	+ 1,3	- 0,7

Abb. 24 : ^{13}C-NMR-Spektren der untersuchten Modellsubstanzen - Chemische Verschiebungen δ der Alkyl-C-Atome - (siehe Tab. 5a), S. 46) - Strichspektren



Während der Betrag der Hochfeldverschiebung beim Einführen von Methylgruppen in die 2',6'-Stellungen des benachbarten Phenylrings um mehr als das Vierfache zunimmt, beobachtet man, wenn sich in denselben Positionen tert.-Butylreste befinden, eine Tieffeldverschiebung.
Dies muß zu dem Schluß führen, daß hier der sterische Einfluß der tert.-Butylreste auf die chemische Verschiebung eine dominierende Rolle spielt und einen eventuell vorhandenen Ringstromeffekt überdeckt.
Auch in den ^{13}C-NMR-Spektren der übrigen Verbindungen scheinen sterische Effekte der o-Alkylgruppen für die unerwarteten ^{13}C-NMR-Signalverschiebungen verantwortlich zu sein.
Dies zeigt sich auch daran, daß die Lage der ^{13}C-NMR-Signale sowohl der o,o'- als auch p-α-C-Atome mit zunehmender Größe der Alkylgruppen um ca. 30 ppm nach tiefem Feld verschoben wird (siehe Abb. 24, S. 78).
Die ^{13}C-NMR-Signale der o,o'-β-C-Atome sind gegenüber denen der p-β-C-Atome ausnahmslos nach tiefem Feld verschoben, wobei die $\Delta\delta$-Werte zwischen - 0,1 und - 2,1 ppm liegen (siehe Tab. 5, S. 46 und Abb. 24, S. 78).

5.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die den ^{1}H-NMR-Spektren der Modellsubstanzen entnommenen experimentellen $\Delta\delta$-Werte zeigen insgesamt, sieht man von einzelnen konformativen Unsicherheiten bei der Ermittlung der Molekülgeometrien ab, eine bessere Übereinstimmung mit den Tabellenwerten von Johnson und Bovey sowohl im abschirmenden als auch entschirmenden Bereich des diamagnetischen Anisotropiekegels von Benzol.
Die entsprechenden Werte von Haigh und Mallion dagegen bewerten den abschirmenden Effekt durchschnittlich um den Faktor 3 zu niedrig.
Dies deckt sich mit der Aussage von Keller et al.[97], die im Rahmen ^{1}H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen an verschiedenen Cyclophanen mit Hilfe genauer Modellrechnungen eine gute Übereinstimmung der experimentellen $\Delta\delta$-Werte mit den Johnson-Bovey-Werten fanden.

Obwohl sich die hier untersuchten 2,4,6-Trialkylbiphenylderivate auf Grund ihrer Molekülgeometrie auch als ^{13}C-NMR-Ringstromsonden eignen sollten, beobachtet man unerwartet hohe experimentelle $\Delta\delta$-Werte mit unterschiedlichen Vorzeichen, was weder mit den Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion-Tabellen erfaßt, noch auf andere Weise mit einem diamagnetischen Anisotropieeffekt sinnvoll zu erklären ist. Die offensichtlich auch in diesen Verbindungen dominierenden sterischen Effekte lassen somit keine ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung von Benzol-Ringstromeffekten zu.

III. Systematische Untersuchung der tert.-Butylierung von Biphenyl

1. Zur Friedel-Crafts-Alkylierung von Biphenyl

Welche Bedeutung die Friedel-Crafts-Alkylierung, neben der Acylierung, seit ihrer Entdeckung im Jahre 1877 [98] erlangt hat, zeigt sich in einer heute schon fast unüberschaubaren Anzahl von Arbeiten, die sowohl der systematischen Untersuchung unter verschiedensten Reaktionsbedingungen als auch dem Ziel großtechnischer Anwendung zur Darstellung wichtiger Grundchemikalien gewidmet wurden. Ein von Olah herausgegebenes, mehrbändiges Werk [99] bietet eine Zusammenfassung und Diskussion fast aller bis 1962 erschienenen Arbeiten.

Die Vielzahl von Experimenten führte zu einer Korrektur der ursprünglichen Definition, welche sich auf aromatische Systeme und die Anwendung wasserfreien Aluminiumchlorids beschränkte. Vor allem auf dem Gebiet der Katalysatoren kamen neben verschiedenen Lewis-Säuren (z.B. Borhalogenide, Schwermetallhalogenide) auch in zunehmendem Maß Protonensäuren zur Anwendung

Am Beispiel der Alkylierung von Biphenyl wird dies besonders deutlich.

Bei nahezu allen Arbeiten wurde Biphenyl mit Alkoholen oder Olefinen in Gegenwart von H_3PO_4, H_2SO_4, BF_3, BF_3-H_3PO_4, $AlCl_3$ oder Al-Staub bei höheren Temperaturen von oft mehr als 150°C und Reaktionszeiten von mehreren Stunden umgesetzt [100-125].

In den meisten Fällen kamen primäre und sekundäre Alkohole sowie Ethylen und n-Alkene, seltener dagegen tertiäre Alkohole und Isoalkene zur Anwendung. Die drastischen Reaktionsbedingungen führten zu komplexen Gemischen von einfach und höher alkylierten Biphenylen.

Akhmedov et al. [117] ermittelten IR-spektroskopisch die Zusammensetzung von Reaktionsgemischen, die bei der Umsetzung von Biphenyl mit Olefinen in Gegenwart von $AlCl_3$

oder H_2SO_4 entstanden waren. Mit $AlCl_3$ wurden 80% m- und 20% p-alkylierte Produkte erhalten, während in Gegenwart von H_2SO_4 nur o- und p-alkylierte Biphenyle in verschiedenen Verhältnissen entstanden.

Mit zunehmendem Einsatz der Gaschromatographie gelangen auch genauere Aussagen über die Zusammensetzung der Reaktionsgemische.

Priddy[126] setzte Biphenyl mit Alkoholen und Olefinen in Gegenwart von H_2SO_4, BF_3 oder BF_3-H_3PO_4 bei Reaktionstemperaturen von 165-170°C (Alkohole) oder 120-130°C (Olefine) um. Mittels präparativer Gaschromatographie ließen sich einzelne Komponenten (bei Monoalkylbiphenylen) und Fraktionen von o,p'-, m,p'- und p,p'-Isomeren gewinnen und der jeweilige prozentuale Gehalt bestimmen. Auffallend waren hierbei die sehr unterschiedlichen Gesamtausbeuten an Alkylbiphenylen. Die Reaktion von Biphenyl mit MeOH oder EtOH in Gegenwart von BF_3 führte nur zu 1 bzw. 8% Ausbeute, während sich Propen bei Verwendung von H_2SO_4 oder BF_3-H_3PO_4 quantitativ umsetzte. Überraschend schlecht reagierte Biphenyl mit tert.-Butanol/BF_3 (12% Ausbeute), wobei der Anteil des p-Isomeren im Gemisch 95,3% betrug. Unabhängig vom verwendeten Alkylierungsmittel wurden bei allen Reaktionen durchschnittlich 70-80% o,p-Isomere nachgewiesen.

Zaitsev et al.[127] setzten Biphenyl mit Ethylen in Gegenwart von $AlCl_3$ um, wobei die Temperatur zwischen 65 und 95°C variiert wurde. Die gaschromatographische Untersuchung der Monoethylbiphenyl-Fraktion zeigte, bei einem Molverhältnis von 1 : 1 : 0,1 (Biphenyl : Ethylen : $AlCl_3$), daß der Anteil des m-Isomeren bei Erhöhen der Temperatur (65° ⟶ 95°C) auf Kosten des o-Isomeren zunahm (23,2 % ⟶ 44,2%), während der Anteil des p-Isomeren weitgehend konstant blieb. Bei einer Verdoppelung des $AlCl_3$-Anteils von 0,1 auf 0,2 stieg der Anteil des m-Isomeren auf 55,1%. Auch Olah und Lapierre[128] stellten fest, daß die m-Substitution unter thermodynamischer Kontrolle der Alkylierungsreaktion bevorzugt ist. Die Isomerisierung von 2-,

3- und 4-Methylbiphenyl mit $AlCl_3$ (0,2 Mol/Mol Methylbiphenyl) lieferte folgende Ergebnisse :

Tab. 26 : Isomerisierung von 2-, 3- und 4-Methylbiphenyl in Gegenwart von $AlCl_3$

- Methylbiphenyl	Zeit(h)	ortho(%)	meta(%)	para(%)
2-	0	99,7	0,3	0
	72	15,8	58,1	26,1
3-	0	0	95,4	4,7
	72	15,8	57,8	26,4
4-	0	0,3	0	99,7
	72	15,7	56,3	28,0

In allen drei Fällen ließ sich nach der unter thermodynamischer kontrolle (lange Reaktionszeit) verlaufenden Reaktion die fast gleiche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches feststellen.
Ein ähnliches Ergebnis erhielten Brown und Neyens[129].
Die Ethylierung von Biphenyl mit Ethylbromid in Gegenwart von $GaBr_3$ führte zu folgender Produktverteilung :

Reaktionszeit (h)	-Ethylbiphenyl		
	o-	m-	p-
1	32,2%	26,0%	41,8%
>24	1	45	43

Die Autoren führen die starke Abnahme des o-Isomeren auf die mit dem Wegfall der sterischen Hinderung zunehmende Resonanzstabilisierung zurück.

Allen bisherigen Arbeiten über die Alkylierung von Biphenyl gemeinsam ist die unzureichende Identifizierung höher alkylierter Produkte, die sich meist nur auf eine Angabe des Alkylierungsgrades und des jeweiligen relativen Anteils von o-, m- und p-Isomer beschränken.

Wünschenswert wäre deshalb eine genauere Kenntnis der Zusammensetzung der Fraktionen, die höher alkylierte Biphenyle enthalten, um auf diese Weise Aussagen über den Einfluß schon im Biphenylmolekül vorhandener Alkylsubstituenten auf die bevorzugte Richtung weiterer Substitutionen zu ermöglichen.

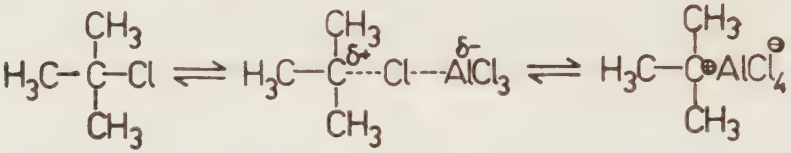
Ein an einen Benzolring geknüpfter Phenylsubstituent übt auf diesen einen -I- und +M-Effekt aus und wirkt somit o,p-dirigierend auf neu eintretende Substituenten. Gleichzeitig verschiebt jedoch der Substituent wegen seines sterischen Einflusses die statistische Verteilung o : m : p = 2 : 2 : 1, je nach Größe des neu eintretenden Substituenten, zugunsten des p-substituierten Biphenylderivats.
Nach Akhmedov et al.[117] bewirkt ein zunächst in die 4-Stellung des Biphenylmoleküls wandernder Alkylrest mit seinem +I-Effekt folgende Substitutionsreihenfolge :

$$4' > 3,5 > 2',6' > 2,6 > 3',5'$$

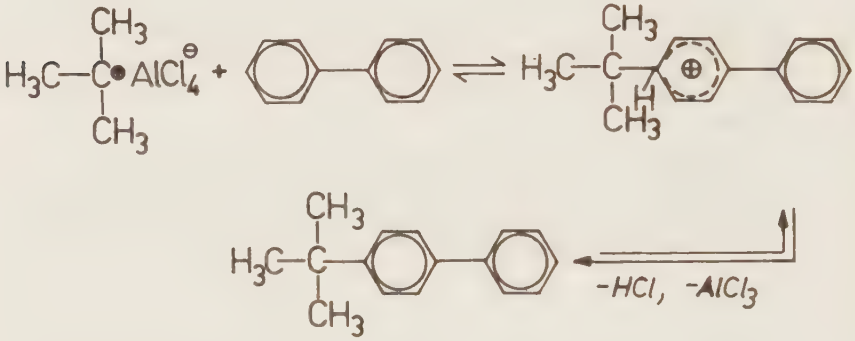
Substitutionsregeln gelten jedoch nur soweit, wie die Alkylierung unter kinetischer Kontrolle abläuft. Die Reaktion muß daher rechtzeitig abgebrochen werden, was nur gelingt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit klein gehalten werden. Dies erfordert wiederum milde Reaktionsbedingungen (niedrige Temperaturen, geringe Katalysatormengen). Unter thermodynamischer Kontrolle (höhere Temperatur, lange Reaktionszeiten, große Katalysatormengen) entstehen bei der Alkylierung schon substituierter Aromaten bevorzugt m-Substitutionsprodukte.

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen waren Aussagen über den kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Ablauf der tert.-Butylierung von Biphenyl unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Bei sämtlichen Reaktionen wurde tert.-Butylchlorid als Alkylierungsmittel verwendet :



Da sich das tert.-Butyl-Kation auch unter milden Reaktionsbedingungen leicht bidet, sollte eine Beobachtung des kinetisch kontrollierten Reaktionsverlaufs möglich sein.



Neben dem katalytisch stark wirksamen $AlCl_3$ wurde mit $FeCl_3$ ein Vertreter der "milderen" Katalysatoren eingesetzt.

Als Lösungsmittel dienten Schwefelkohlenstoff, Nitromethan und Cyclohexan, die sich hinsichtlich der Katalysatorlöslichkeit unterscheiden[99a)]:

z.B. $AlCl_3$: $CH_3NO_2 \gg CS_2 > C_6H_{12}$

2. Durchführung der Alkylierungsreaktionen

0,01 - 0,05 Mol Biphenyl wurden in dem jeweiligen wasserfreien Lösungsmittel (10 - 50 ml) gelöst, die verwendete Menge Katalysator hinzugegeben und das Alkylierungsmittel möglichst schnell hinzugetropft.
Die Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe eines Ölbads unter Zuhilfenahme eines Kontaktthermometers konstant gehalten.
Nach Ablauf der jeweils gewählten Reaktionszeit wurde die Reaktion durch schnelles Zugeben von überschüssigem Wasser abgebrochen.
Zur Untersuchung des zeitabhängigen Verlaufs einiger Reaktionen wurde in bestimmten Zeitabständen mittels einer Pasteurpipette eine Probe entnommen und in ein Becherglas mit ca. 20 ml Wasser gespritzt.
Nach Extraktion der Rohprodukte mit Toluol wurden die Lösungen entweder zur Isolierung einer im Überschuß entstandenen Komponente aufgearbeitet oder direkt zur gaschromatographischen Untersuchung verwendet.

3. Untersuchung der Reaktionsprodukte

3.1. Vorversuche zur Identifizierung der Komponenten

Ohne zunächst die Identität der Reaktionsprodukte zu kennen, wurden mehrere tert.-Butylierungsreaktionen unter verschiedenen Bedingungen und bei Verwendung eines zunehmenden Überschusses an Alkylierungsmittel durchgeführt (siehe Kap. 5.).
Gaschromatographische Untersuchungen der Reaktionsgemische zeigten, daß bei keiner der Umsetzungen mehr als 9 Reaktionsprodukte entstanden waren. Zur Identifizierung dieser 9 Produkte wurde folgender Weg beschritten :

a) Kopplung Gaschromatographie - Massenspektrometrie

Diese in der Analytik bewährte Methode gestattet die Ermittlung der Molekülmassen aller Reaktionsprodukte. Mit ihr wurden zwei Gemische, die zusammen alle 9 vorkommenden Komponenten enthielten, untersucht. Die Auswertung der Massenspektren ergab folgende Verteilung :

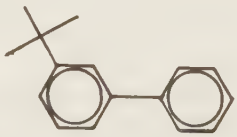
Molmasse	Alkylierungsgrad	Anzahl der Isomeren
210	Mono-tert.-butyl-biphenyl	2
266	Di- - „ -	4
322	Tri- - „ -	2
378	Tetra- - „ -	1

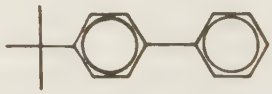
b) Isomerenverteilung

Theoretisch sind bei Reaktionen von Biphenyl, berücksichtigt man alle Substitutionsgrade und Substitutionsmöglichkeiten bei gleichem Substituenten, 209 verschiedene Produkte zu erwarten[130].

Bei den hier durchgeführten tert.-Butylierungen konnten jedoch nie mehr als 9 Komponenten nachgewiesen werden (siehe Abb.25, S. 95). Auffallend war, daß statt der 3 möglichen monosubstituierten Derivate nur 2 entstanden waren. Das Fehlen des dritten Isomeren läßt sich nur auf die ungünstigen sterischen Verhältnisse, die mit der raumfüllenden tert.-Butylgruppe in 2-Stellung verbunden sind, zurückführen :

(32)





(33)

3-tert.-Butylbiphenyl (32) und 4-tert.-Butylbiphenyl (33) wurden synthetisiert (siehe 3.2.), und ein gaschromatographischer Vergleich bestätigte die Vermutung, daß bei den Reaktionen keine tert.-Butylreste in die sterisch ungünstigen 2,2',6- und 6'-Positionen wandern. Es war daher auch anzunehmen, daß bei allen übrigen, höher alkylierten Derivaten nie zwei tert.-Butylgruppen in benachbarten Stellungen am Biphenylmolekül zu finden sind. Dies hätte zur Folge, daß von den 209 theoretisch möglichen tert.-Butylbiphenylen gerade 9 Isomere übrigblieben, was experimentell auch gefunden wurde. Somit ergäbe sich folgendes Bild (Tab. 27) :

Tab. 27 : Stellung der tert.-Butylsubstituenten in den 9 Reaktionsprodukten

Alkylierungsgrad	Zahl der Isomeren	Stellung der tert.-Butylsubstituenten
1	2	3- ; 4-
2	4	3,5- ; 3,3'- ; 3,4'- ; 4,4'-
3	2	3,3',5- ; 3,4',5-
4	1	3,3',5,5'

Eine quantitative, gaschromatographische Bestimmung des prozentualen Gehalts einzelner Komponenten in den verschiedenen Reaktionsgemischen ist jedoch nur durchführbar, wenn die einzelnen Isomeren den Peaks im Gaschromatogramm zugeordnet werden können. Dies läßt sich am besten durch die gezielte Synthese der 9 tert.-Butylbiphenyle (Tab. 27) verwirklichen, die anhand ihrer GC-Retentionszeiten mit den Komponenten der Mischungen verglichen werden können. Unabhängig davon wurde dennoch versucht, optimale dünnschicht- und säulenchromatographische Trennmethoden für Alkylbiphenylgemische zu finden.

3.2. Synthesen der Verbindungen

Bei der tert.-Butylierung von Biphenyl entstehen bis zu 9 tert.-Butylbiphenyle verschiedenen Alkylierungsgrades. Eine direkte Isolierung der Komponenten aus den Reaktionsgemischen ist sehr schwierig. Lediglich 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38) ließ sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen (siehe S. 92) in mehr als 90% Ausbeute erhalten und durch Umkristallisation relativ leicht reinigen. Die auf S. 91 (Syntheseschema 3) gezeigten Synthesewege gliedern sich in drei Darstellungsmethoden :

a) α) Die Umsetzung der tert.-Butylaniline (34), (37) und (44) mit Benzol und Isoamylnitrit liefert (32), (33) und (45).

β) Setzt man die tert.-Butylaniline (37) und (44) mit tert.-Butylbenzol und Isoamylnitrit um, so erhält man Di-tert.-butyl- bzw. Tri-tert.-butyl-biphenyl-Isomerengemische, die über aktiviertem Al_2O_3 chromatographisch getrennt werden können (siehe Kap. 4.). Gaschromatographisch ließen sich folgende Produktverteilungen ermitteln :

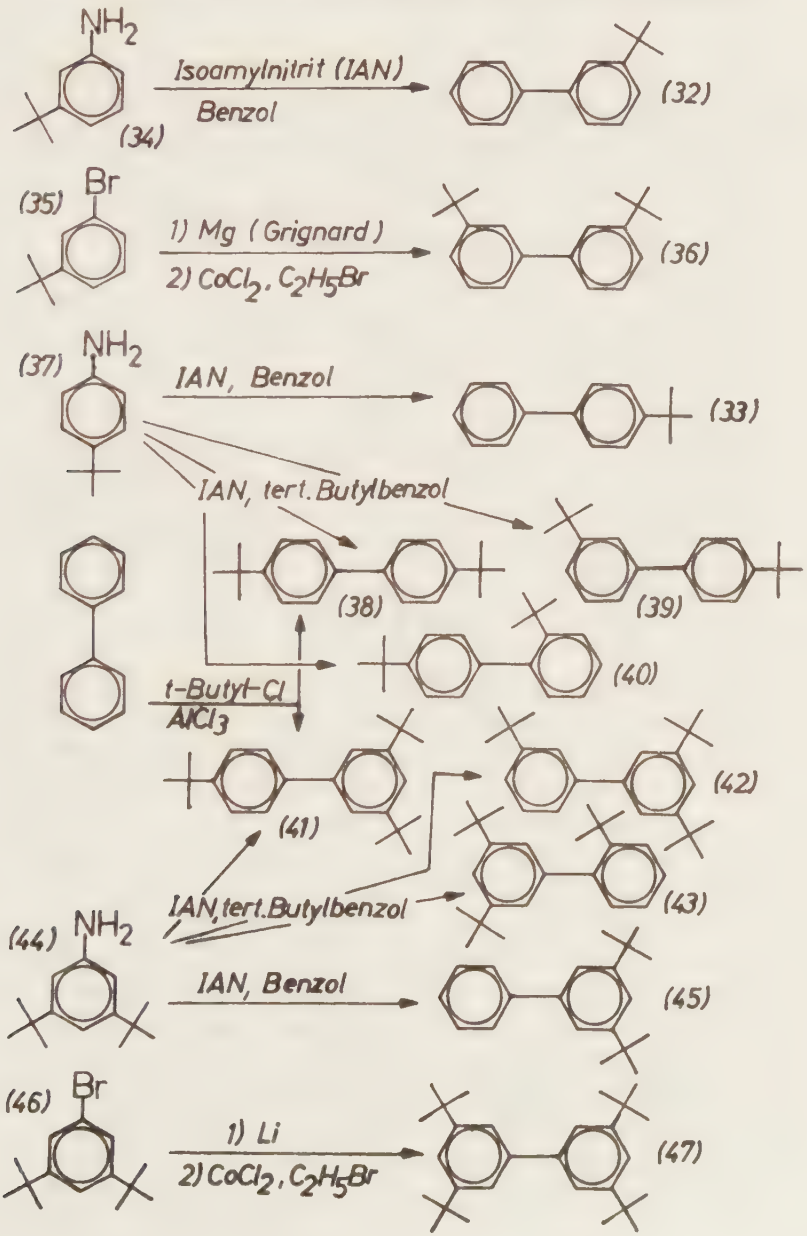
2,4'- :	3,4'- :	4,4'- Di-tert.-butylbiphenyl
20%	55%	25% ((40), (39) und (38))
2',3,5- :	3,3',5- :	3,4',5-Tri-tert.-butylbiphenyl
15%	55%	30% ((43), (42) und (41))

(40) und (43) entstehen nicht bei der tert.-Butylierung von Biphenyl. (39) - (43) sind erstmals synthetisierte Verbindungen.

b) Kupplung von Aryl-magnesium- bzw. -lithiumverbindungen in Gegenwart von wasserfreiem $CoCl_2$

Mit Hilfe der von Kharasch und Fields[131] beschriebenen

Syntheseschema 3 : Darstellung der tert.-Butylbiphenyle



Methode wurden aus 3-tert.-Butyl-phenylmagnesiumbromid 41% (36) erhalten.

Die Kupplung von 3,5-Di-tert.-butyl-phenyllithium mit $CoCl_2$ ergab 36% (47). (47) wurde erstmals von Ishizu et al.[132] beschrieben, ohne jedoch Synthesebedingungen und Ausbeute zu erwähnen.

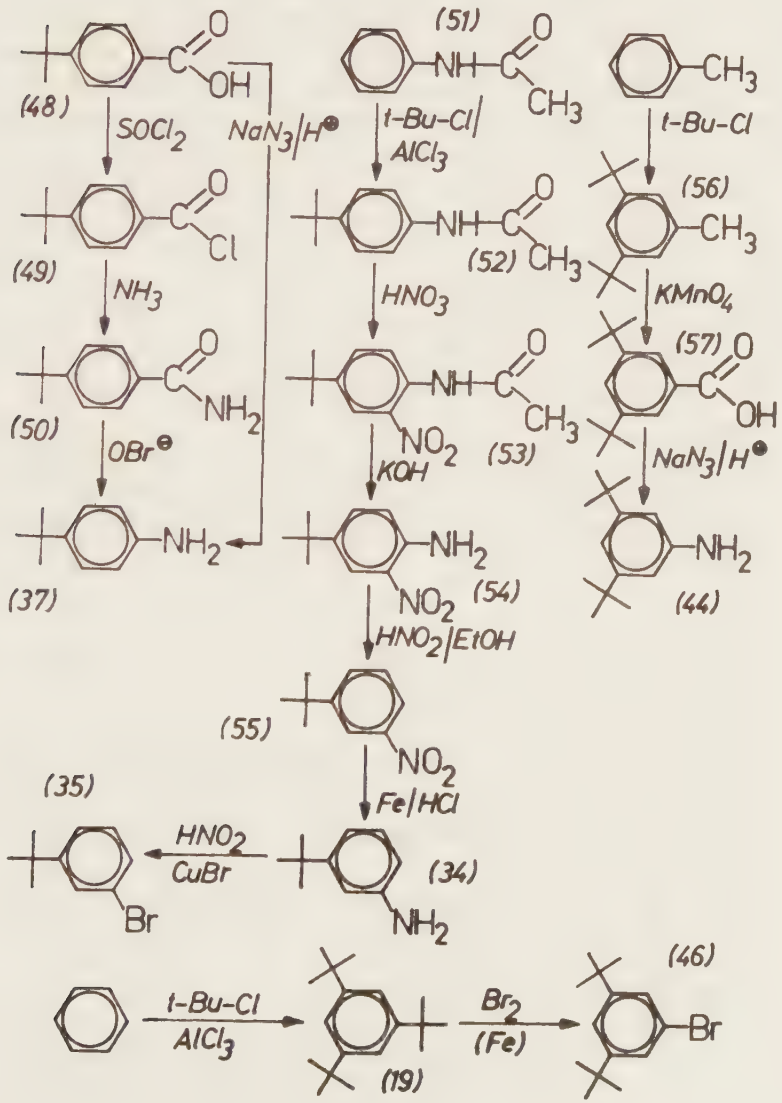
c) Friedel-Crafts-tert.-Butylierung von Biphenyl

Durch tert.-Butylierung von Biphenyl mit 5-fachem Überschuß an tert.-Butylchlorid in Nitromethan und $AlCl_3$ als Katalysator wurden nach 10-minütigem Rühren mehr als 90% (38) erhalten.
Bei Verwendung eines 20-fachen Überschusses an tert.-Butylchlorid ohne Lösungsmittel entstanden nach mehrstündiger Reaktion (38) und (41) im Verhältnis von ca. 2 : 1. Der Anteil von (41) nahm mit der Reaktionszeit zu.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen für die nicht durch direkte tert.-Butylierung von Biphenyl dargestellten tert.-Butylbiphenyle sind auf in der Literatur beschriebenen Synthesewegen erhältlich. Syntheseschema 4 (S. 92) gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.
3-tert.-Butylanilin (34) wurde auf einem fünfstufigen Syntheseweg aus Acetanilid dargestellt[133] :
Durch Friedel-Crafts-tert.-Butylierung erhält man (52), welches mit HNO_3 in die Nitroverbindung (53) übergeführt wird. Durch Entfernen der Acetylschutzgruppe mit ethanolischer KOH entsteht (54), aus dem die Aminogruppe durch Diazotierung und Reduktion mit Ethanol entfernt wird. Die anschließende Reduktion der Nitrogruppe in (55) mit Fe/HCl liefert (34).
3-tert.-Butyl-brombenzol (35) wurde, anders als in der Literatur beschrieben[134], aus dem zur Verfügung stehenden

Syntheseschema 4 : Darstellung der Ausgangsverbindungen (34), (35), (37), (44) und (46)



(34) durch Sandmeyer-Reaktion mit CuBr in 48% Ausbeute erhalten.

4-tert.-Butylanilin (37) läßt sich aus käuflicher tert.-Butylbenzoesäure (48) durch Überführen in das Säurechlorid (49), Ammonolyse zum Amid (50) und nachfolgendem Hoffmann-Abbau darstellen[135]. Dieser dreistufige Syntheseweg wurde wesentlich vereinfacht, indem man die Säure (48) durch Umsetzung mit NaN_3 und H_2SO_4 und nachfolgender Hydrolyse (Schmidt-Reaktion) direkt in das Amin überführte. Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure (48), ließ sich somit verdoppeln (82% statt 34-45% [135]).

3,5-Di-tert.-butylanilin (44) wurde wie (37) durch Schmidt-Reaktion aus der Carbonsäure (57) dargestellt[136].

(57) erhält man durch tert.-Butylierung von Toluol[137] und anschließender Oxydation der Methylgruppe von (56) mit $KMnO_4$[138].

3,5-Di-tert.-butylbrombenzol (46) läßt sich aus 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol (19) durch elektrophile Substitution eines tert.-Butylrestes durch Brom mit Eisenpulver darstellen[139].

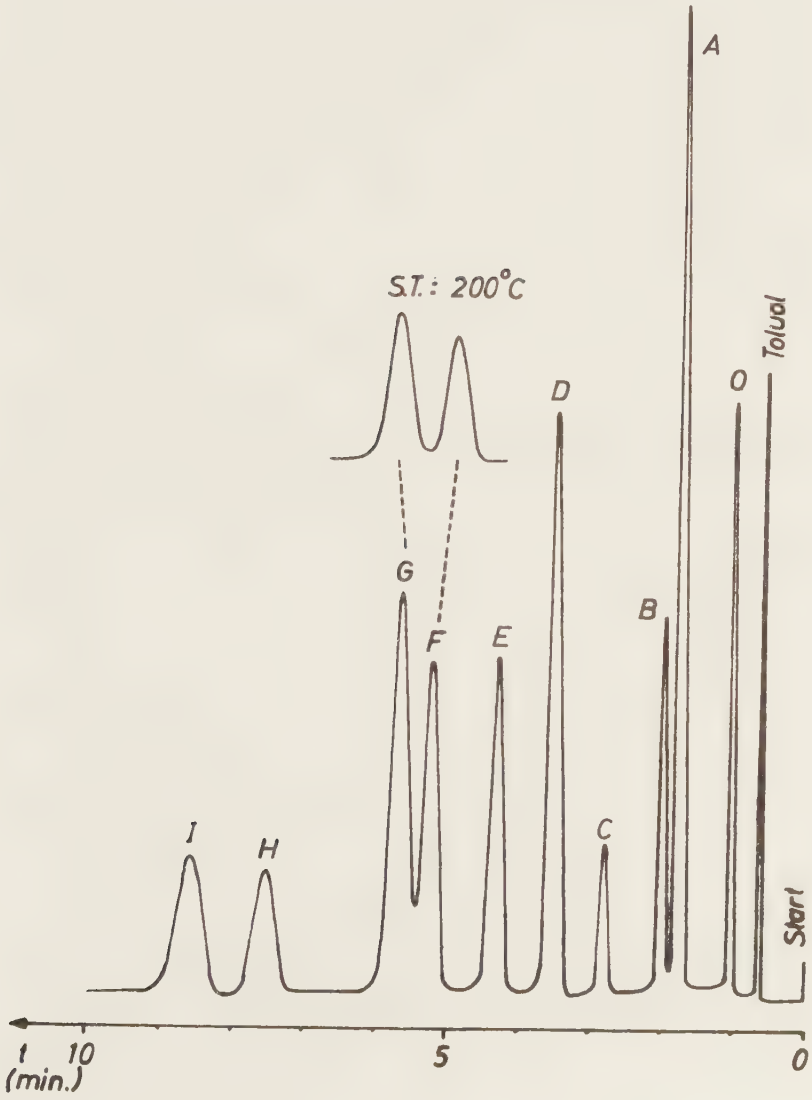
3.3. Zuordnung der Peaks im Gaschromatogramm mit Hilfe der Standardverbindungen

Durch Vergleich mit den Retentionszeiten der synthetisierten Standardverbindungen ließ sich die Peakreihenfolge der isomeren tert.-Butylbiphenyle im Gaschromatogramm bestimmen.

Abb. 25 zeigt das Chromatogramm einer Mischung, die alle 9 tert.-Butylbiphenyle enthält :

O : Biphenyl
A : 3-Mono-
B : 4-Mono-
C : 3,5-Di-
D : 3,3'-Di-
E : 3,4'-Di-
F : 4,4'-Di-
G : 3,3',5-Tri- -tert.-butylbiphenyl
H : 3,4',5-Tri-
I : 3,3',5,5'-Tetra-

Abb. 25 : Gaschromatogramm einer Mischung der tert.-Butylbiphenyle (32), (33), (36), (38), (39), (41), (42), (45) und (47).
Säulentemperatur : 210°C



4. Chromatographische Trennung von Alkylbiphenylen

Bei der Synthese einzelner Standardverbindungen wie z.B. des Di-tert.-butylbiphenyls (39) oder der Tri-tert.-butylbiphenyle (41) und (42) entstanden Isomerengemische (siehe Kap. 3.2.a.β.) in Form hochviskoser Öle, deren destillative Trennung wenig aussichtsreich erschien.
Die Isolierung der einzelnen Komponenten in präparativen Mengen wurde daher auf chromatographischem Wege versucht. Da sich bei Verwendung üblicher Adsorbentien wie Kieselgel oder Aluminiumoxid und unpolarer Fließmittel wie Petrolether oder Cyclohexan kein Trenneffekt zeigte, mußte nach Möglichkeiten gesucht werden, durch geeignete Modifizierung der Adsorbensoberfläche die Trenneigenschaften speziell für Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkylbiphenyle, zu optimieren. In der Literatur werden auf diesem Gebiet hauptsächlich dünnschichtchromatographische Methoden beschrieben, die entweder auf optimalen Aktivierungszuständen der Adsorbensoberflächen beruhen[140] oder aber auch von einer zusätzlichen Beschichtung mit einem für das jeweilige Trennproblem geeigneten Hilfsstoff ausgehen. Bei Anwendung von imprägnierten Trennmaterialien beruht die Trennung auf Wechselwirkungen zwischen den zu trennenden Komponenten und dem auf der Adsorbensoberfläche haftenden Hilfsstoff.
Als sehr geeignete Stoffe haben sich bei zahlreichen Trennproblemen Verbindungen mit π-Acceptor-Eigenschaften bewährt. Diese können mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen charge-transfer-Komplexe bilden, deren Stabilität vom π-System der einzelnen Komponenten abhängt. Auf der unterschiedlichen Stabilität der sich intermediär bildenden Komplexe beruht die Trennwirkung.
Erfolgreich angewendet wurden Pikrinsäure[141,142], 2,4,7-Trinitrofluorenon-(9) (TNF)[143-145] und mehrfach nitrierte Benzole und Toluole[146]. Auch Substanzen wie Coffein oder Chloranil erwiesen sich als geeignet[147].

Die auf diese Weise getrennten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind auf der Dünnschichtplatte leicht an ihrer intensiven Farbe zu erkennen. Harvey und Halonen[145] wendeten TNF-imprägniertes Kieselgel auch in präparativem Maßstab an. Sie konnten säulenchromatographisch ein Gemisch aus Tetra-, Hexa- und Octahydroanthracen trennen, wobei 5% TNF auf Kieselgel verwendet wurde.
Castro etal.[148] untersuchten UV-spektroskopisch die Stabilitäten einer Reihe von Methylbiphenyl-1,3,5-Trinitrobenzol-(1 : 1)-Komplexen und stellten eine Abnahme der Komplex-Gleichgewichtskonstanten bei Zunahme der sterischen Hinderung durch Einführen von Methylgruppen in die 2- und 6-Stellungen des Biphenylmoleküls fest.
Mit Hilfe einer anderen Methode gelang Bergman et al.[149] die dünnschichtchromatographische Trennung von chlorierten Diphenylethanen, Biphenylen und ähnlichen, als Pestizide verwendeten Substanzen.
Durch Einwirkenlassen von 0,1 - 0,8-molaren Lösungen (EtOH / H_2O) verschiedener Tetraalkylammonium-Salze auf käufliche Kieselgel-DC-Platten ließen sich, je nach Konzentration der Lösung und verwendetem Salz, sehr gute Trennungen erzielen.

Im Rahmen der hier versuchten Isolierung einzelner Komponenten aus tert.-Butylbiphenyl-Isomerengemischen wurden drei Methoden in dünnschicht- oder säulenchromatographischem Maßstab angewendet :

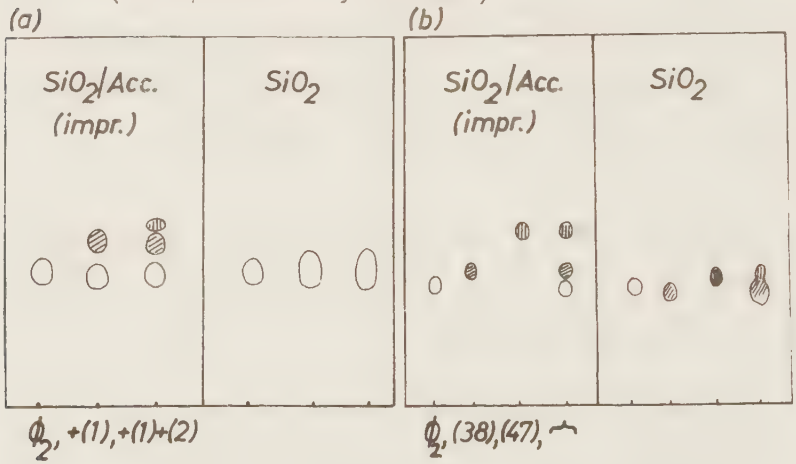
1) Basisches Aluminiumoxid wurde 1 - 2 Std. bei ca. 120°C getrocknet und noch heiß mit Petrolether übergossen. Nach Abkühlen der Aufschlämmung wurde eine Säule (100 cm/ 3 cm ⌀) gefüllt.
Durch Eluieren mit Petrolether ließen sich die drei isomeren Di-tert.-butylbiphenyle (38), (39) und (40) sowie die isomeren Tri-tert.-butylbiphenyle (41), (42) und (43) jeweils bis zu 80-90% anreichern und nach wiederholter Eluierung frei von anderen Isomeren gewinnen.

2) Um die Anwendbarkeit imprägnierter Adsorbentien auf die Trennung von Methyl- und tert.-Butylbiphenylen zu prüfen, wurden käufliche Kieselgel-DC-Platten 30 Min. bei 110°C getrocknet und noch warm in eine gesättigte Lösung von TNF in Aceton getaucht. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 1 Min. wurden die Platten getrocknet.
Für die vergleichende Untersuchung der Trennwirkung von Kieselgel-DC-Platten mit und ohne Imprägnierung wurden zwei Alkylbiphenyl-Testgemische verwendet :

a) Biphenyl / 2,4,6-Trimethylbiphenyl (1) / Bimesityl (2)

b) Biphenyl / 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38) / 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butylbiphenyl (47)

Abb. 26 zeigt die Dünnschichtchromatogramme :
(Fließmittel : Cyclohexan)



Die Ergebnisse zeigen, daß sich die mit TNF imprägnierten Kieselgel-DC-Platten für die Trennung von Alkylbiphenylen eignen. Während sich beim Testgemisch a) der Einfluß des Verdrillungswinkels zwischen den Phenylringebenen auf das Trennergebnis auswirkt, beeinträchtigt die zunehmende Anzahl voluminöser tert.-Butylreste in den Verbindungen des

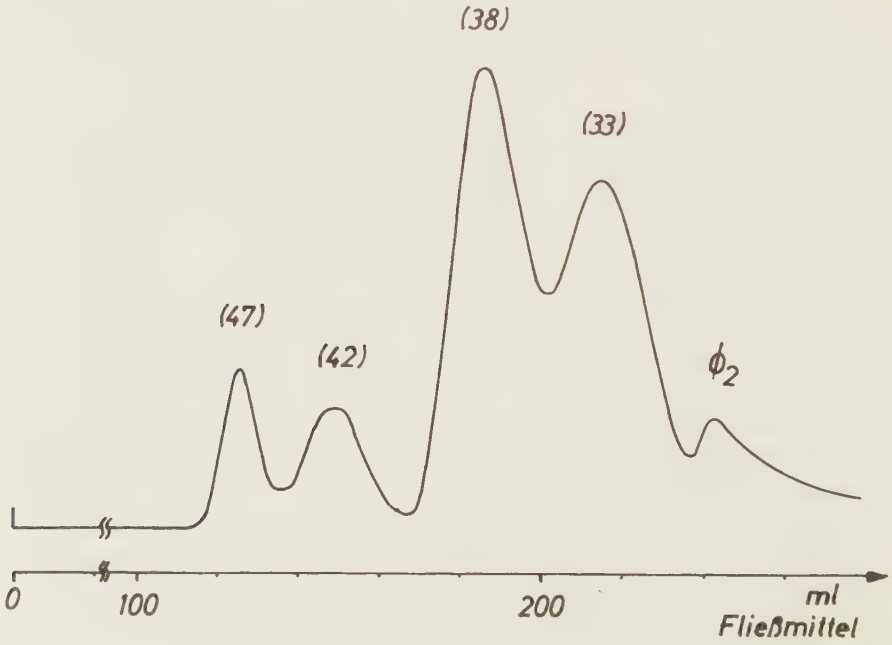
Testgemisches b) den für die Komplexbildung nötigen Kontakt zwischen π-Donor- und Acceptor-System.

3) Eine sehr gute Trennwirkung zeigten mit n-Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid imprägnierte Kieselgel-DC-Platten. Die bei 120°C vorgetrockneten DC-Platten wurden 1 Min. lang in eine 0,5-molare Lösung des Ammoniumsalzes in EtOH / H_2O (3 : 2) getaucht und wiederum 1 Std. bei 120°C getrocknet.
An einem Testgemisch aus Biphenyl und der Mono-, Di-, Tri- und Tetra-tert.-butylbiphenyle (33), (38), (42) und (47) wurde die Trennwirkung von imprägnierten im Vergleich zu nicht imprägnierten Kieselgel-DC-Platten untersucht.

Abb. 27 zeigt die Dünnschichtchromatogramme :
(Fließmittel : n-Hexan / Cyclohexan 1 : 1)

Angesichts dieses sehr guten Trennresultats auf der DC-Platte stellte sich die Frage nach der Anwendbarkeit dieser Methode im säulenchromatographischen Maßstab.
Zur Imprägnierung wurde Kieselgel portionsweise in eine 0,5-molare Lösung des Ammoniumsalzes in EtOH / H_2O (3:2) eingetragen und ca. 1 Std. gerührt. Nach Absaugen und Trocknen über Nacht bei 120°C wurde eine Säule (50 cm / 2 cm ϕ) mit einer Aufschlämmung des imprägnierten Kieselgels in Cyclohexan gefüllt und 0,2 g des Testgemisches aus den 5 Komponenten (siehe S. 99), gelöst in 0,5 ml Cyclohexan, aufgetragen. Abb. 28 zeigt das mit Hilfe eines UV-Detektors aufgezeichnete Chromatogramm.

Abb. 28 : Säulenchromatographische Trennung von Biphenyl, (33), (38), (42) und (47) an n-Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid-imprägniertem Kieselgel
(Fließmittel : Cyclohexan)



5. Untersuchung der tert.-Butylierungsreaktionen

5.1. Quantitative gaschromatographische Bestimmung der Produktzusammensetzungen

Die Proben der aufgearbeiteten Rohprodukte (siehe Kap. 2), gelöst in Toluol, wurden unter folgenden Bedingungen analysiert :
Eine für die Auswertung befriedigende Trennwirkung ließ sich mit einer gepackten Edelstahlsäule (2 m Länge ; 4 mm Innendurchmesser), gefüllt mit 1% OV 1 auf Chromosorb Q, bei einer Säulentemperatur von 200°C erreichen.
Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet, die Strömungsgeschwindigkeit betrug 30 ml / min..
Die Registrierung der Komponenten erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor.
Zur Ermittlung der prozentualen Anteile der einzelnen tert.-Butylbiphenyle wurden deren Peakflächen (F_p) durch Ausmessen der Peakhöhe (h_p) und der Peakbreite in halber Höhe ($b_{1/2}$) mittels einer Meßlupe und nachfolgender Produktbildung ($F_p = h_p \times b_{1/2}$) bestimmt.
Damit ließen sich zunächst die relativen Anteile einzelner an der Summe aller Komponenten in Flächenprozent erhalten :

$$\text{rel. } F_{p(i)} = \frac{F_{p(i)} \times 100}{\sum_{1}^{i} F_{p(i)}} \quad (\ \%\ )$$

Um die Anteile der einzelnen Komponenten in Molprozent angeben zu können, mußten die relativen Peakflächen rel.F_p mit Korrekturfaktoren multipliziert werden.
Die Korrekturfaktoren tragen dem Umstand Rechnung, daß Biphenylderivate mit verschiedener Anzahl von tert.-Butylgruppen im Detektor unterschiedlich registriert werden.
Hierzu wurden mehrere Mischungen, in denen je ein Vertreter der verschiedenen Alkylierungsgrade (Biphenyl, Mono-, Di-,

Tri- und Tetra-tert.-butylbiphenyl) enthalten waren, genauestens eingewogen.
Durch Variieren der Einwaageverhältnisse in den Mischungen erhielt man, nach Auswerten der entsprechenden Gaschromatogramme, mehrere (n) Wertepaare (Mol-% / Flächen-%), aus denen sich die vom Alkylierungsgrad abhängigen Korrekturfaktoren f bestimmen ließen :

$$f = \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \left(\frac{\text{Mol-\%}}{\text{Fl.-\%}} \right)$$

Je nach Zahl m der tert.-Butylgruppen wurden auf diese Weise folgende f-Werte erhalten :

m	0	1	2	3	4
f	1,37	1,15	0,93	0,81	0,74

Komponenten gleichen Alkylierungsgrades, die sich nur durch die Stellung der tert.-Butylsubstituenten unterscheiden, benötigen, wie Testversuche bestätigten, keine zusätzliche Korrektur untereinander.

Der absolute Fehler der angewendeten Auswertemethode wurde durch Vergleich der Peakflächen mehrerer Chromatogramme desselben Reaktionsgemisches abgeschätzt. Er liegt bei ca. $\pm$ 2 Mol-%.

5.2. Ergebnisse

Die folgenden Tabellen zeigen die Zusammensetzungen der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstehenden Produktgemische in Mol-%. Folgende Parameter wurden jeweils variiert :

a) Molverhältnis : Biphenyl / tert.-Butylchlorid
b) Katalysator (+ Molverhältnis : Biphenyl / Katalysator)
c) Lösungsmittel
d) Temperatur
e) Reaktionszeit

In den gezeigten Abbildungen werden nur Komponeneten berücksichtigt, deren Anteil im Laufe der Reaktion mindestens 5 Mol-% erreicht. Zur Vereinfachung bei der Bezeichnung der Verbindungen werden nur die Stellungen der tert.-Butylreste im Biphenylmolekül angegeben.

5.2.1. Vergleich von Katalysatoren

Tab. 28 : Vergleich von Katalysatoren

a) Molverhältnis : 1 / 1 b) Katalysator : $\underline{FeCl_3}$ (0,1)
c) Lösungsmittel : CS_2 d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit				
	7 Min.	15 Min.	30 Min.	60 Min.	120 Min.
Biphenyl	74	62	49	42	37
4-	22	31	41	47	49
4,4'-	4	7	10	11	14

Tab. 29 : Vergleich von Katalysatoren

a) Molverhältnis : 1 / 1 b) Katalysator : $\underline{AlCl_3}$ (0,1) c) Lösungsmittel : CS_2
d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit								
	10 Sek.	1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.
Biphenyl	76	47	25	31	32	32	34	31	31
3-	3	6	10	17	19	26	30	32	33
4-	15	35	46	34	31	27	19	18	18
3,5-	<1	<1	1	2	2	2	2	3	2
3,3'-	<1	<1	1	2	2	2	5	6	6
3,4'-	1	2	5	6	7	6	7	7	7
4,4'-	4	9	11	6	5	3	2	2	2
3,3',5-	-	<1	<1	1	1	1	<1	<1	<1
3,4',5-	-	<1	<1	1	1	1	<1	<1	<1

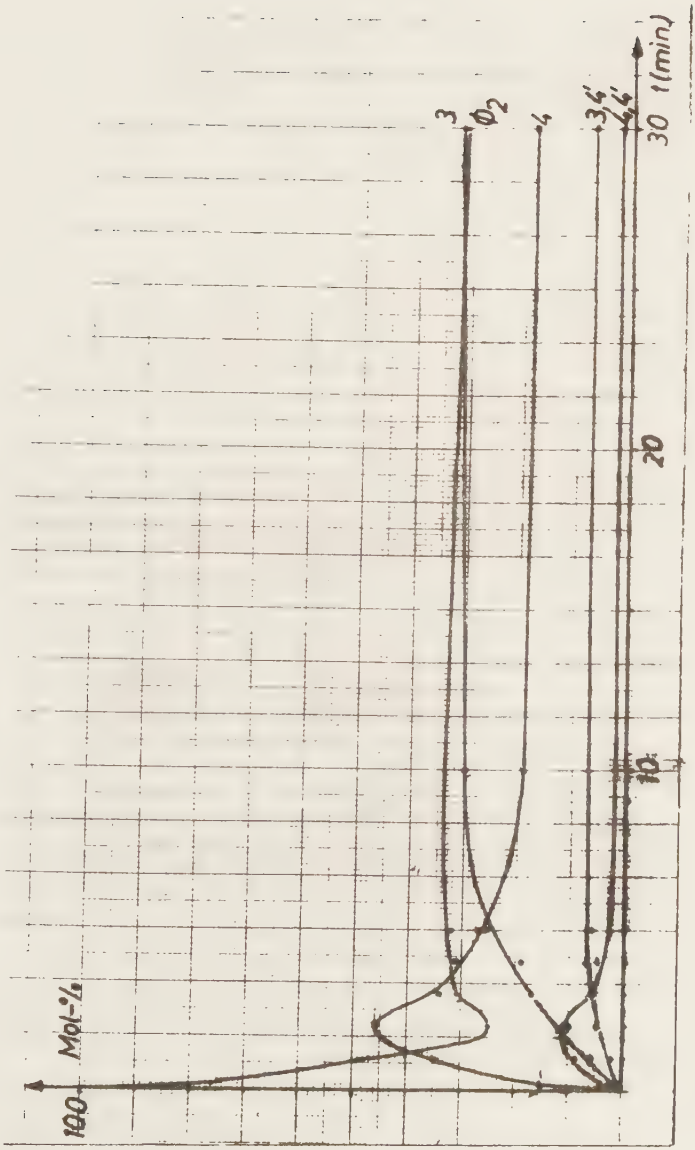
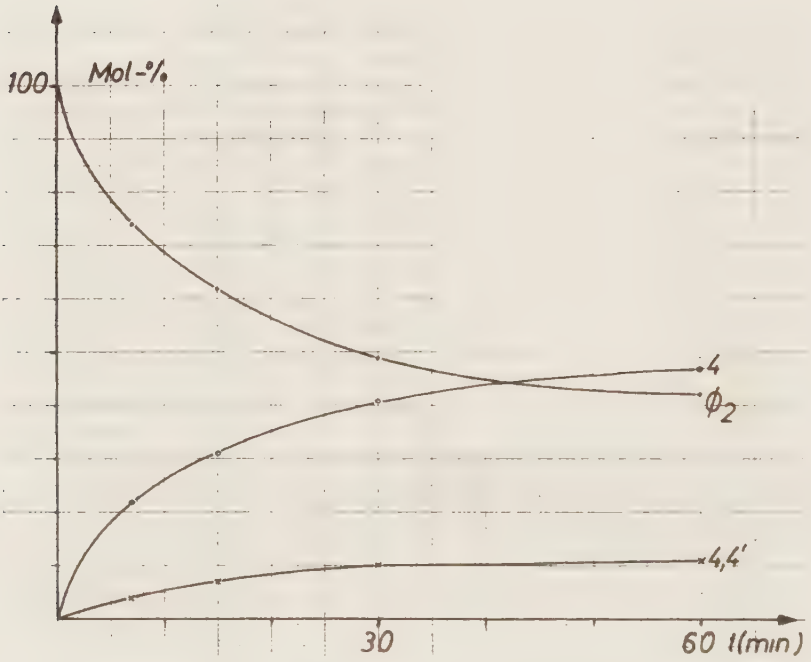


Abb. 29 : Graphische Darstellung von Werten aus Tab. 29

Abb. 30 : Graphische Darstellung von Werten aus Tab. 28



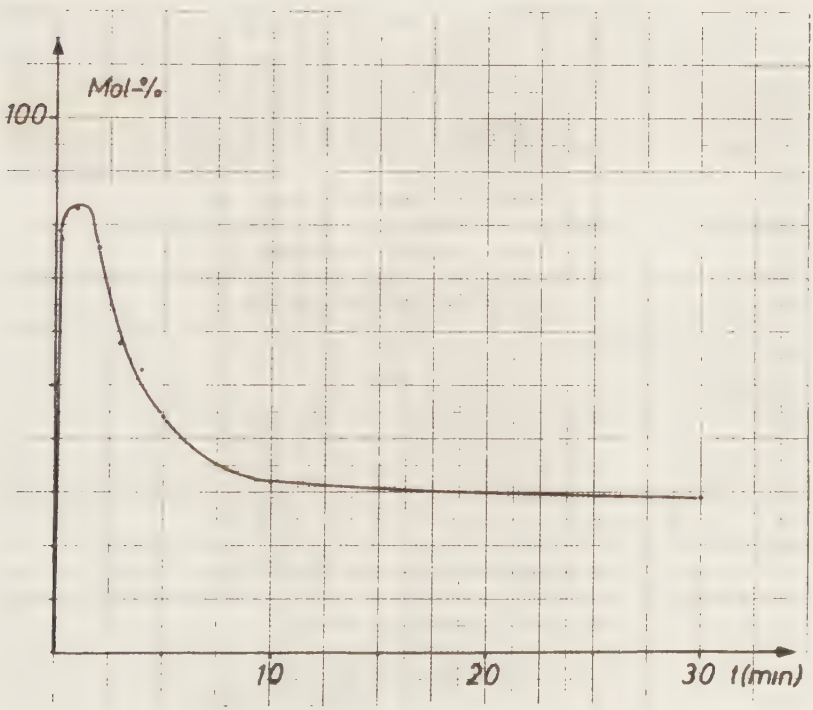
Die Abbildungen 29 und 30 verdeutlichen die sehr unterschiedlichen katalytischen Einflüsse von $AlCl_3$ und $FeCl_3$. Bei Verwendung von $AlCl_3$ entstehen zunächst, unter kinetischer Kontrolle, die p-substituierten Biphenyle. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 Min. geht deren Anteil jedoch zurück, während die m- und m,p-substituierten Derivate von Beginn der Reaktion an stetig zunehmen und bereits nach 5 Min. Reaktionszeit im Überschuß vorliegen. Im Verlauf der entsprechenden $FeCl_3$-katalysierten Reaktion entstehen dagegen nur die beiden p-tert.-Butylbiphenyle (33) und (38).

Tab. 30 und Abb. 31 zeigen den Anteil von (33) und (38) an der Gesamtausbeute an tert.-Butylbiphenylen.

Tab. 30 : Anteil der p-substituierten tert.-Butylbiphenyle (33) und (38) an der Gesamtausbeute (berechnet mit Hilfe von Werten aus Tab. 29)

	Reaktionszeit							
	10 Sek.,	1	2	3	4	5	10	30 Min.
Ges.-ausb.(%)	24	53	75	69	68	68	66	69
Anteil 4-, 4,4'- (%)	79	83	76	58	53	44	32	29

Abb. 31 : Graphische Darstellung der Werte aus Tab. 30



5.2.2. Einfluß des Lösungsmittels

Die $AlCl_3$-katalysierte tert.-Butylierung von Biphenyl wurde in CS_2, Nitromethan und Cyclohexan untersucht. Die Ergebnisse der in Nitromethan und Cyclohexan durchgeführten Reaktionen sind in Tab.31 und 32 zusammengestellt.

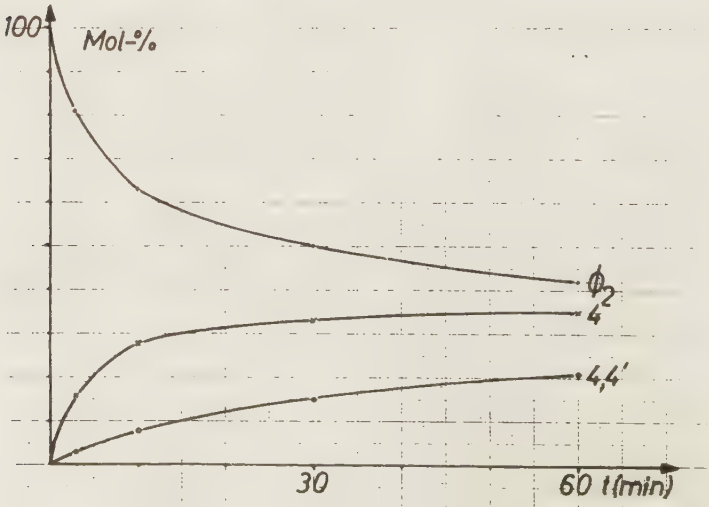
Tab. 31 : Vergleich von Lösungsmitteln

a) Molverhältnis : 1 / 1 b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1)
c) Lösungsmittel : $\underline{CH_3NO_2}$ d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit				
	3 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.	20 Std.
Biphenyl	81	63	50	42	38
3-	-	<1	1	1	1
4-	16	28	33	35	39
3,4'-	-	<1	1	1	1
4,4'-	3	8	15	21	21

Abb. 32 : Graphische Darstellung von Werten aus Tab. 31



Tab. 32 : Vergleich von Lösungsmitteln

a) Molverhältnis : 1 / 1 b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1) c) Lösungsmittel : Cyclohexan
d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit								
	10 Sek.	30 Sek.	1 Min.	2 Min.	3 Min.	5 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.
Biphenyl	95	84	57	42	48	48	50	50	51
3-	<1	1	6	12	20	25	26	26	26
4-	4	12	28	34	23	16	15	15	14
3,5	-	-	<1	1	1	2	1	2	1
3,3'-	-	-	<1	1	1	2	2	2	2
3,4'-	-	1	2	4	4	5	3	2	3
4,4'-	<1	2	6	6	3	2	2	2	2
3,3',5-	-	-	-	-	-	-	1	1	1

Ein Vergleich mit den Werten aus Tab. 29 zeigt, daß die entsprechenden Reaktionen in Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff ähnlich verlaufen. Auf eine graphische Darstellung der Werte aus Tab. 32 wird verzichtet, da der Kurvenverlauf in Abb. 29 als Orientierung dienen kann.
In Nitromethan entstehen fast ausschließlich die p-substituierten Derivate (33) und (38).
Die Reaktionen ohne Lösungsmittel wurden, um eine gute Durchmischung des Reaktionsmediums zu gewährleisten, mit überschüssigem tert.-Butylchlorid (1 / 10) durchgeführt. Tab. 33 zeigt die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der verwendeten Menge an $AlCl_3$ oder $FeCl_3$.

Tab. 33 : Reaktionen ohne Lösungsmittel

a) Molverhältnis : 1 / 10 b) Katalysator : α) $AlCl_3$
c) Lösungsmittel : - (0,1 ; 1) β) $FeCl_3$
d) Temperatur : 25°C (Mol-%)
e) Reaktionsdauer (wenn nicht anders angegeben) : 1 Std.

(Werte in Mol-%)

Verb.	$AlCl_3$			$FeCl_3$	
	0,1	1	1 (40 Std.)	0,1	1
Biphenyl	-	-	-	1	<1
3-	<1	<1	-	<1	<1
4-	<1	<1	-	5	<1
3,4'-	<1	<1	2	1	<1
4,4'-	51	28	22	92	94
3,3',5-	2	5	3	-	-
3,4',5-	40	50	53	<1	5

Die Ergebnisse machen deutlich, daß 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38) und 3,4',5-Tri-tert.butylbiphenyl dann bevorzugt entstehen, wenn drastische Reaktionsbedingungen herrschen.

5.2.3. Einfluß verschiedener Molverhältnisse : Biphenyl / tert.-Butylchlorid

Bei den in Gegenwart von $AlCl_3$ durchgeführten Reaktionen wurden folgende Molverhältnisse verwendet :

a) Nitromethan : 1 / 1 (Tab. 31) ; 1 / 5 (Tab. 34)
b) Schwefelkohlenstoff : 1 / 1 (Tab. 29) ; 1 / 2 (Tab. 35) ; 1 / 5 (Tab. 36)

Tab. 34 (Reaktion in Nitromethan)

a) Molverhältnis : 1 / 5 b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1)
c) Lösungsmittel : CH_3NO_2 d) Temperatur : 25°C
(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit						
	10 Sek.	30 Sek.	1 Min.	5 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.
Biphenyl	47	29	16	1	-	-	-
3-	1	1	1	1	-	-	-
3,3'-	33	29	23	4	1	1	1
3,4'-	<1	-	-	-	-	-	-
4,4'-	18	39	58	91	93	91	90
3,4',5	-	-	-	-	1	4	5

Während der Anteil der p- und p,p'-substituierten Derivate (33) und (38) bei einem Molverhältnis von 1 / 1 (siehe Tab. 31 und Abb. 32) im Laufe der Reaktion gleichmäßig zunimmt, beobachtet man bei Verwendung eines Überschusses an tert.-Butylchlorid (1 / 5) zunächst eine nur wenige Sekunden dauernde Zunahme des Anteils von (33), der aber im Laufe von 10 Min. auf 1% zurückgeht. Der Anteil der disubstituierten Verbindung (38) nimmt dagegen gleichmäßig zu und erreicht nach 5 - 10 Min. einen Wert von über 90%.

Tab. 35 : (Reaktion in Schwefelkohlenstoff)

a) Molverhältnis : 1 / 2 b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1) c) Lösungsmittel : CS_2
d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit									
	10 Sek.	30 Sek.	1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.
Biphenyl	83	47	26	4	3	2	3	3	3	3
3-	<1	1	2	2	2	2	5	7	12	19
4-	8	25	26	26	26	25	26	25	20	20
3,5-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	2	4	6
3,3'-	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	2	5	8
3,4'-	1	3	5	7	9	9	9	11	21	21
4,4'-	6	21	35	55	54	54	48	41	22	11
3,3',5-	<1	<1	1	1	1	1	1	2	5	5
3,4',5-	<1	2	4	3	4	5	4	6	7	6
3,3',5,5'-	-	-	<1	<1	<1	<1	1	1	1	1

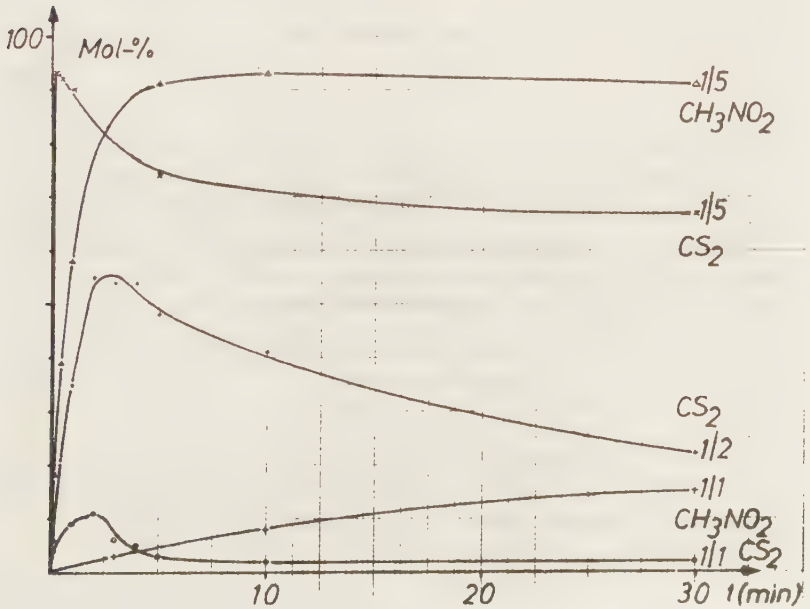
Tab. 36 : (Reaktion in Schwefelkohlenstoff)

a) Molverhältnis : 1 / 5 b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1)
c) Lösungsmittel : CS_2 d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit					
	10 Sek.	30 Sek.	1 Min.	5 Min.	30 Min.	60 Min.
Biphenyl	1	<1	-	-	-	-
4-	1	<1	<1	<1	<1	<1
3,5-	-	-	-	<1	<1	<1
3,4'-	2	1	<1	<1	<1	<1
4,4'-	93	92	90	74	67	64
3,3',5-	-	-	-	1	2	2
3,4',5-	3	6	9	22	26	28
3,3',5,5'-	-	-	<1	2	4	5

Abb. 33 : Änderung des Anteils von 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38) bei verschiedenen Molverhältnissen



5.2.4. Variation der Temperatur

Für die Durchführung der Reaktionen bei höheren Temperaturen wurde Nitromethan (Kp. 101°C) verwendet.
Die Reaktionen wurden jeweils nach 10 Min. abgebrochen, da bereits zu diesem Zeitpunkt die Konstanz der Produktzusammensetzung nahezu erreicht war.

Tab. 37 : Reaktionen bei höherer Temperatur

a) Molverhältnis : 1 / 2 b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1)
c) Lösungsmittel : CH_3NO_2 d) Temperatur : 25, 40, 60, 80°C
e) Reaktionsdauer : 10 Min.

Verb.	(Werte in Mol-%) Temperatur (°C)			
	25	40	60	80
Biphenyl	65	47	27	22
3-	<1	1	1	2
4-	31	34	36	33
3,4'-	<1	1	2	3
4,4'-	3	17	34	40

Die Gesamtausbeute an tert.-Butylbiphenylen nimmt erwartungsgemäß mit der Temperatur zu. Während der Anteil von 4-tert.-Butyl-biphenyl (33) weitgehend konstant bleibt, wird die Bildung von 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38) mit zunehmender Temperatur begünstigt.

5.2.5. Einwirkung von $AlCl_3$ auf 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38) in Schwefelkohlenstoff

(38) entsteht neben 3,4',5-Tri-tert.-butylbiphenyl (41) immer dann in relativ hoher Ausbeute, wenn drastische Reaktionsbedingungen herrschen.

Es stellte sich daher die Frage, in welchem Ausmaß die p,p'-ständigen tert.-Butylreste unter milden Reaktionsbedingungen in andere Positionen des Biphenylmoleküls wandern :

Tab. 38 : Umalkylierung von 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38)

a) Molverhältnis : - b) Katalysator : $AlCl_3$ (0,1 Mol / 1 Mol (38))
c) Lösungsmittel : CS_2
d) Temperatur : 25°C

(Werte in Mol-%)

Verb.	Reaktionszeit					
	1 Min.	5 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.	3 Std.
Biphenyl	-	-	1	3	3	4
3-	-	<1	2	12	14	15
4-	1	15	20	12	9	9
3,5-	-	<1	2	6	6	6
3,3'-	-	-	1	10	16	16
3,4'-	-	6	12	21	20	21
4,4'-	98	67	47	12	7	6
3,3',5-	-	<1	2	10	12	11
3,4',5-	1	10	12	11	11	10
3,3',5,5'-	-	<1	1	3	2	2

Der Anteil der Ausgangsverbindung (38) in dem nach 3 Std. Reaktionsdauer vorliegenden Gemisch beträgt nur noch 6%, während sich sämtliche 8 übrigen tert.-Butylbiphenyle, die bei der tert.-Butylierung von Biphenyl entstehen, in bis zu 21% Ausbeute gebildet haben. Der Anteil des unsubstituierten Biphenyls beträgt 4%.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich nur in Gegenwart von $AlCl_3$ eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit der Produktzusammensetzung zeigt.
Während die Reaktion in Schwefelkohlenstoff oder Cyclohexan zunächst, unter kinetischer Kontrolle, zu den p-substituierten Produkten führt, nimmt deren Anteil im weiteren Reaktionsverlauf ab, bis die m- und m,p'-substituierten tert.-Butylbiphenyle schließlich im Überschuß vorliegen.

In Nitromethan dagegen entstehen hauptsächlich die p-substituierten Derivate, deren Anteil im Verlauf der Reaktion gleichmäßig zunimmt.

In Gegenwart von $FeCl_3$ als Katalysator ist kein nennenswerter Lösungsmitteleinfluß zu beobachten.
Sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Nitromethan entstehen nur die p-substituierten tert.-Butylbiphenyle.

IV. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Geräte

Die IR-Spektren wurden in reiner Phase und als KBr-Presslinge mit den Spektrophotometern 021 und 221 der Firma Perkin Elmer von Frl. U. Förstel[+)] gemessen.

Die Messung der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte an den Geräten EM 360 und A 60 der Firma Varian.
Zur Aufnahme der PFT-^{1}H-NMR-Spektren dienten die Geräte WP 80, WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker. Als interner Standard wurde TMS verwendet.
Die PFT-^{13}C-NMR-Messungen wurden an den Geräten WP 80 (20,115 MHz), WH 90 und HFX 90 (22,628 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als Lösungsmittel und Locksignal wurde $CDCl_3$ verwendet, TMS diente als interner Standard.
Die Aufnahme der PFT-^{1}H-NMR-Spektren bei verschiedenen Meßtemperaturen erfolgte an den Geräten WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker. Die Temperatur wurde entweder mit Hilfe der Methanolkapillare nach Van Geet[150)] oder mit dem Thermometer Technotherm Digital 7600 der Firma Digital Equipment Corporation bestimmt.
Sämtliche PFT-^{1}H- und ^{13}C-NMR-Messungen wurden von Frau I. Gerlach[+)] sowie den Herren Dr. K. Albert[+)] und B. Meier[+)] durchgeführt.

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem Gerät der Firma Carlo Erba, Modell Fractovap 2101, durchgeführt. Zur Aufzeichnung der Chromatogramme diente ein Schreiber der Firma Siemens.

Die GC/MS-Messungen führte Herr G. J. Nicholson[+)] am LKB 9000 Analyzer Unit Gaschromatograph Mass Spectrometer durch.

Die Massenspektren wurden an den Geräten MS 9 der Firma AEI und MAT 711 A der Firma Varian von den Herren R. Müller+) und H. Bartholomä+) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen von Herrn H. J. Wurmstich+) an einem Elemental Analyzer, Modell 1104, der Firma Carlo Erba ausgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Büchi-Schmelzpunktapparats nach Dr. Tottoli bestimmt. Sie sind, wie die Siedepunkte, nicht korrigiert.

Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurde die Universal-UV-Lampe von Camag verwendet.
Für säulenchromatographische Trennungen standen ein ABSORBANCE MONITOR, Modell UA 5 zur Registrierung der Fraktionen sowie ein Fraktionssammler, Modell 328, der Firma ISCO zur Verfügung.

Die Computerberechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen mit Hilfe des Computers TR 440 der Firma Telefunken durchgeführt.

+) Den Damen und Herren möchte ich an dieser Stelle für die Bemühungen danken.

1.2. Chemikalien

Außer den in der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts erhältlichen Grundchemikalien wurden noch folgende Chemikalien und Lösungsmittel verwendet :

Aluminiumchlorid wasserfrei, sublimiert, gepulvert - Merck
Aluminiumoxid aktiv basisch (Aktivitätsstufe I)- Merck
iso-Amylnitrit - Merck
4-tert.-Butylbenzoesäure zur Synthese - Merck

n-Cetyl-trimethylammoniumbromid zur Analyse - Merck
Chloroform-d_1 für die Spektroskopie (99,8% D) - Merck
Dichlormethan-d_2 für die Kernresonanzspektroskopie
(99,8% D) - Merck
2,2-Dimethyl-3-butanon - EGA Chemie KG
Eisen(III)-chlorid wasserfrei zur Synthese - Merck
Fluorenon-(9) zur Synthese - Merck
Fluoroborsäure 50% chem. rein - Riedel de Haen AG
n-Hexan rein - Merck
MN-Kieselgel 60 (70 - 230 mesh) für die Säulenchromatographie - Macherey Nagel + Co.
Kieselgel 60 F 254 Fertigplatten (5 X 20 cm) - Merck
Lithium-Metall-Dispersion 30 Gew.% - Metallgesellschaft AG
Natrium 45%ige Dispersion in Paraffin pract. - Fluka AG
Natriumhydrid-Dispersion 55-60% in Öl pract. - Fluka AG
Nitromethan zur Synthese - Merck
Propionsäureanhydrid zur Synthese - Merck
Tetrachlorkohlenstoff für die Spektroskopie - Merck
Tris-(hydroxymethyl)-phosphin - Riedel de Haen AG
1,3,5-Triisopropylbenzol 90% - EGA Chemie KG
2,4,4-Trimethylpenten (ca. 70%) - EGA Chemie KG

Die Reinheit der verwendeten Chemikalien wurde vor Gebrauch gaschromatographisch geprüft. Gegebenenfalls wurde destilliert oder umkristallisiert. Die bei chromatographischen Trennungen oder metallorganischen Arbeiten eingesetzten Lösungsmittel wurden mit Na-Dispersion getrocknet und destilliert.

1.3. Sonstige Angaben

a) Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf gereinigte Substanzen.
b) NMR-Spektren : Sämtliche Angaben der chemischen Verschiebung erfolgen in ppm negativ gegen TMS (δ-Skala).

2. Darstellung der 2,4,6-Trialkylbiphenyl-Derivate

2.1. 2,4,6-Tri-tert.-butylbiphenyl (5)

2.1.1. Ausgangsverbindungen

2.1.1.1. tert.-Butylchlorid[151)]

Beim Schütteln von tert.-Butanol mit konz. HCl bildete sich tert.-Butylchlorid in 90% Ausbeute.

Kp.: 49°C/730 Torr

2.1.1.2. 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol (19) [152)]

Durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit tert.-Butylchlorid und $AlCl_3$ bei -40°C wurde (19) in 85% Ausbeute erhalten (Lit.-ausb.: 83% d.Th.).

Fp.: 72°C Lit.-Fp.: 72-73°C

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,21 (s, 3 H); 1,34 (s, 27 H)

^{13}C-NMR : 150,1 ($C_{1,3,5}$); 119,5 ($C_{2,4,6}$); 35,0 (t-Bu, quart. C); 31,7 (t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.1.1.3. 2-Nitro-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol (22) [153)]

(22) entstand beim Nitrieren von (19) mit rauchender HNO_3 in Eisessig/Acetanhydrid in 90% Ausbeute (Lit.-ausb.: 99%).

Fp.: 206°C (Lit.-Fp.: 206°C)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,47 (s, 2 H); 1,38 (s, 18 H); 1,34 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 151,4 (C_4); 149,9 (C_1); 140,2 ($C_{2,6}$); 123,5 ($C_{3,5}$); 36,3 (2,6-t-Bu: quart. C); 35,1 (4-t-Bu: quart. C); 31,3 (2,4,6-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.1.1.4. 2-Amino-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol (23) [154)]

Die Reduktion der Nitroverbindung (22) mit Zn/HCl in Aceton/Ethanol ergab (23) in 90% Ausbeute (Lit.-ausb.: 92% d.Th.).

Fp.: 144-145°C (Lit.[154]: 144-145°C)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,15 (s, 2 H); 3,85 (s, 2 H); 1,47 (s, 18 H); 1,28 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 149,9 (C_1); 141,0 (C_4); 133,7 ($C_{2,6}$); 121,8 ($C_{3,5}$); 34,8 (2,6-t-Bu: quart.C); 34,4 (4-t-Bu: quart. C); 31,8 (4-t-Bu-$\underline{C}H_3$); 30,5 (2,6-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.1.1.5. 2-Brom-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol (20)[155]

Bei der Bromierung von (19) in Eisessig in Gegenwart von HNO_3 und $AgNO_3$ entsteht (20) in 50% Ausbeute.

Fp.: 177°C (Lit.[155]: 177,0-177,5°C)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,39 (s, 2 H); 1,59 (s, 18 H); 1,28 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 148,6 ($C_{2,6}$); 148,3 (C_4); 126,3 (C_1); 123,6 ($C_{3,5}$); 38,4 (2,6-t-Bu: quart. C); 35,0 (4-t-Bu: quart.C); 31,4 (4-t-Bu-$\underline{C}H_3$); 31,0 (2,6-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.1.1.6. Trimethylacetaldehyd (8)[156]

Durch Zutropfen einer etherischen Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid (hergestellt aus 0,7 Mol (64,8 g) tert.-Butylchlorid und 0,7 Mol (17,0 g) Mg) zu 100 ml Ameisensäuremethylester bei -50°C entsteht (8). Die Isolierung und Reinigung erfolgte durch Abdestillieren des überschüssigen Ethers und Ameisensäureesters über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne und anschließende Fraktionierung des Rückstands über eine 70-cm-Drehbandkolonne. Die Fraktion mit dem Siedebereich von 68-74°C/730 Torr enthielt 95% (8) und wurde zur Weiterverarbeitung verwendet.

Ausbeute: 13,2 g (22 % d. Th.) Lit.-ausb.: 35% d. Th.

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 9,40 (s, 1H); 1,07 (s, 9H)

2.1.1.7. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-(3,7) (12)[13,14]

Zu einer 10%igen $NaOCH_3$-Lösung, hergestellt durch Reaktion von 0,15 Mol (3,45 g) Natrium mit 81 ml Methanol, wurden 0,15 Mol (12,9 g) Trimethylacetaldehyd und anschließend 0,15 Mol (15,0 g) Pinakolon (9) unter Rühren getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 Std. unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen mit einer Lösung von 0,15 Mol (9,0 g) Eisessig in 100 ml H_2O neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers blieben 16 g eines gelblichen Öls zurück, das aus 2,2,6,6-Tetramethyl-$\triangle^4$-heptenon-(3) (10) und 2,2,6,6-Tetramethyl-5-methoxy-heptanon-(3) im Verhältnis 3 : 1 bestand.

Zu dieser Mischung und 8,8 g Pinakolon wurden portionsweise 17,5 g einer 30%igen Suspension von $NaNH_2$ in Benzol (5,15 g $NaNH_2$) gegeben. Das Reaktionsgemisch, das sich unter leichter Erwärmung und Gasentwicklung orangerot färbte, wurde noch ca. 50 Std. stehengelassen. Nach Versetzen mit 100 ml H_2O wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Ethers und Benzols blieb ein gelbes, viskoses Öl zurück, das in einer Kristallisationsschale nach einiger Zeit zu einem Kristallbrei erstarrte. Durch Umkristallisation aus Methanol ließ sich reines (12) gewinnen.

Ausbeute : 13 g (32% d. Th.) Lit.-ausb.(bez. auf (8)): 57%[13]; 42%[14]

Fp.: 52°C (Lit.-Fp.[13,14]: 53°C

^{1}H-NMR (in CCl_4) : ~2,3 (m, 5 H); 1,13 (s, 18 H)
0,88 (s, 9 H)

2.1.1.8. Triphenylcarbinol

Darstellung nach einer Vorschrift im Organikum[157a)] aus Phenyl-magnesiumbromid und Benzoesäureethylester (Grignard-Reaktion).

Ausbeute : 75% d. Th. Fp. : 162°C

2.1.1.9. Triphenyl-methyl-tetrafluoroborat (13)[158)]

0,054 Mol (14,0 g) Triphenylcarbinol wurden in 140 ml Propionsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen wurden unter Rühren 14 ml 50%ige, wäßrige Tetrafluoroborsäure hinzugetropft, wobei die Innentemperatur zwischen 15 und 25°C gehalten wurde. Das sich orangerot färbende Reaktionsgemisch wurde noch 30 Min. unter Eiskühlung gerührt, das ausgefallene, goldgelbe (13) abgesaugt, einmal mit wenig Ether nachgewaschen und bis zur Weiterverarbeitung in einem Vakuumexsiccator über Phosphoroxid aufbewahrt.

Ausbeute : 16 g (90% d. Th.) Lit.-ausb.[158)]: 95% d. Th.

Fp.: >200°C (Zers.) Lit.-Fp.: ca. 200°C (Zers.)

2.1.1.10. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat (14)[13)]

Je 0,045 Mol des Diketons (12) (12,0 g) und (13) (15 g) wurden in 80 ml Eisessig 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 250 ml abs. Ether hinzugetropft, wobei sich gegen Ende des Zutropfens eine watteartige Kristallmasse abzuscheiden begann. Durch Absaugen des Niederschlags wurden 12,6 g (84% d. Th.) nadelförmiger Kristalle isoliert. Lit.-ausb.: 75% d. Th.

Fp.: 216°C Lit.-Fp.: 216°C

^{1}H-NMR (in D_2O) : (Die Werte der chem. Verschiebung wurden anhand des Signals der H_2O-Verunreinigung bestimmt und mit δ_{H_2O} = 4,8 ppm auf TMS als Standard umgerechnet)

8,07 (s, 2 H); 1,65 (s, 18 H); 1,57 (s, 9 H)

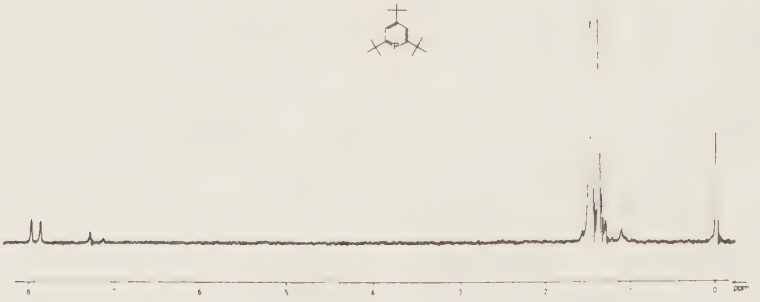
2.1.1.11. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphabenzol (15)[13]

0,01 Mol (3,36 g) (14) wurden in 100 ml Pyridin p.a. gelöst und unter Rühren auf ca. 100°C erhitzt. In diese Lösung wurden 0,016 Mol (2 g) Tris-(hydroxymethyl)-phosphin portionsweise eingetragen. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde tropfenweise H_2O hinzugegeben, bis beim Rühren eine deutliche Trübung blieb. Die blättchenförmigen Kristalle, die sich nach etwa 15 Min. abgeschieden hatten, wurden abgesaugt, mit wenig Methanol nachgewaschen und bei 80-90°C im Wasserstrahlvakuum sublimiert.

Ausbeute : 0,64 g (24% d.Th.) Lit.-ausb.: 37% d.Th.

Fp.: 87-88°C Lit.-Fp.: 88°C

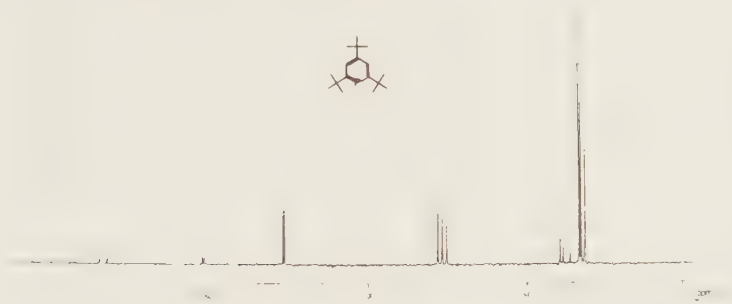
^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) :



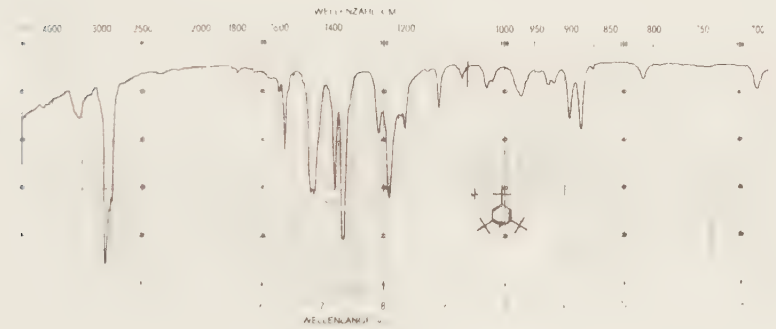
7,93 (d, 2 H) J_{P-H} = 6 Hz ; 1,49 (d, 18 H) J_{P-H} = 2 Hz
1,40 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 182,8 ($C_{2,6}$) J_{P-C} = 56 Hz ; 151,8 (C_4)
J_{P-C} = 13 Hz ; 126,7 ($C_{3,5}$) J_{P-C} = 13 Hz ;
39,2 (2,6-t-Bu: quart.C) J_{P-C} = 22 Hz ; 36,4 (4-t-Bu: quart.C) ; 33,2 (2,6-t-Bu-$\underline{C}H_3$) J_{P-C} = 12 Hz ;
31,6 (4-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

^{13}C-NMR-Spektrum : Abbildung



IR-Spektrum :



2.1.2. Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-biphenyl (5)

2.1.2.1. Umsetzung von 2-Amino-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol(23) mit NaOH und Benzol (Gomberg-Bachmann-Reaktion[159])

0,067 Mol (17,5 g) (23) wurden in einer Mischung aus 35 ml konz. HCl und 40 ml H_2O suspendiert. Unter Rühren und Eiskühlung wurde tropfenweise eine Lösung von 0,067 Mol (4,6 g)

$NaNO_2$ in 27 ml H_2O so schnell hinzugegeben, daß die Innentemperatur unterhalb von +5°C blieb. Zu der gelben Suspension des Diazonium-Salzes und 150 ml Benzol wurde im Laufe ca. 1 Std. eine Lösung von 27 g NaOH in 40 ml H_2O unter Eiskühlung und starkem Rühren (KPG-Rührer!) getropft, wobei sich das Gemisch sehr schnell unter Stickstoff-Entwicklung dunkelbraun färbte. Anschließend wurde noch über Nacht gerührt.
Nach Neutralisation mit halbkonz. HCl wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verd. HCl, 10%iger NaOH und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.
Nach Abziehen des Ethers und überschüssigen Benzols blieb ein hochviskoses, dunkelbraunes Öl zurück, aus dem die teerigen Bestandteile säulenchromatographisch entfernt wurden: Säule : 20 X 5 cm ; Adsorbens : Kieselgel
Fließmittel : Cyclohexan
Das eingeengte, farblose Eluat wurde an Kieselgel mit Cyclohexan als Fließmittel getrennt (Säulenlänge : 80 cm). Folgende Verbindungen wurden isoliert :

a) 2-Chlor-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol (24)[12)160)]

Ausbeute : 2,5 g (13% d.Th.)
Fp.: 161°C Lit.-Fp.: 162°C [160)]
^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,34 (s, 2 H); 1,53 (s, 18 H)
1,32 (s, 9 H)

b) 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol (19)
Ausbeute : 0,15 g (1% d.Th.)
(weitere Daten siehe 2.1.1.2.)

2.1.2.2. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butyllithium (21) mit Cyclohexanon

In einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff wurden 5,5 mMol (1,8 g) 2-Brom-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol und 0,08 g Li-Pulver (erhalten durch Herauswaschen aus käuflicher Li-

Dispersion in Öl mit Ether) in 50 ml Ether 20 Std. unter Rückfluß gekocht.
Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten weißen Suspension wurden 5,5 mMol (0,54 g) Cyclohexanon in 5 ml Ether getropft. Das Gemisch wurde weitere 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurden langsam 10 ml H_2O hinzugegeben und mit verd. HCl neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dünnschicht- und gaschromatographisch untersucht. Es konnten ca. 50% 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol (19) nachgewiesen werden.

2.1.2.3. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphabenzol(15) mit Benzalchlorid und Kalium-tert.-butylat

In einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff wurden 2,5mMol (0,675 g) (15), 2,6 mMol (0,42 g) Benzalchlorid und 26 mMol (2,5 g) Kalium-tert.-butylat in 30 ml trockenem Benzol 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde ca. 20 Std. bei 100°C gehalten.
Das abgekühlte Reaktionsgemisch, eine rötliche, viskose Masse, wurde in 100 ml Cyclohexan aufgenommen und die Lösung mehrmals mit je 20 ml H_2O gewaschen. Nach Trocknen der Lösung mit Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, aus dem sich nach Zugabe von 3 ml Methanol weiße Kristalle abschieden. Diese wurden abfiltriert, getrocknet und durch Vakuumsublimation (120°C/15 Torr) gereinigt.

Ausbeute : 0,25 g (31% d.Th.) Lit.-ausb.: 64% d.Th.[12]

Fp.: 138°C Lit.-Fp.: 138°C[12]

$C_{24}H_{34}$ (322,5)	Ber.	C	89,37	H	10,63
	Gef.	C	89,25	H	10,54

^1H- und ^{13}C-NMR : siehe Kap. II.4. ; MS : m/e = 322 (M^+)

2.2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2',4',6'-trimethylbiphenyl (18)

1,5 mMol (0,405 g) (15), 1,6 mMol (0,325 g) Mesitalchlorid+) und 1 g Kalium-tert.-butylat in 20 ml trockenem Benzol wurden wie in 2.1.2.3. umgesetzt und aufgearbeitet. Durch Vakuumsublimation (120°C/15 Torr) wurde (18) rein in Form weißer Nadeln erhalten.

Ausbeute : 0,12 g (22% d.Th.)

Fp.: 145°C

$C_{27}H_{40}$ (364,6) Ber. C 88,94 H 11,06
Gef. C 88,73 H 10,95

^1H- und ^{13}C-NMR : siehe Kap. II.4. ; MS : m/e = 364 (M^+)

2.3. 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6)

2.3.1. Ausgangsverbindungen

2.3.1.1. Methyl-neopentyl-keton (26)[161]

3 Mol (336 g) techn. Diisobutylen (ca. 70% 2,4,4-Trimethyl-penten-(1)) wurden nach der Vorschrift von Mosher und Cox[161] mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydiert. Die Reinigung erfolgte durch Destillation über eine 50cm-Vigreux-Kolonne.

Ausbeute : 105 g (31% d.Th.) Lit.-ausb.: 56% d.Th.

Kp.: 124°C/730 Torr Lit.-Kp.: 124-125°C/760 Torr

^1H-NMR (in $CDCl_3$) : 2,33 (s, 2 H); 2,11 (s, 3 H); 1,02 (s, 9 H)

2.3.1.2. 1,3,5-Trineopentylbenzol (25)[19][20]

0,75 Mol (85,5 g) (26) wurden mit 24 g NaH-Dispersion (in Paraffinöl, 0,5 Mol NaH) nach der Vorschrift von

---

+) Ich danke meinem Kollegen, Dipl.-Chem. G. Ott, für die Überlassung einer Probe der Substanz

Martinson[19] zu (25) cyclotrimerisiert.

Ausbeute : 23,5 g (33% d.Th.) Lit.-ausb.: 45% d.Th.

Fp.: 76°C Lit.-Fp.: 76-77°C

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 6,70 (s, 3 H); 2,44 (s, 6 H); 0,91 (s, 27 H)

^{13}C-NMR : 138,1 ($C_{1,3,5}$); 130,3 ($C_{2,4,6}$); 50,3 (-$\underline{C}H_2$-) 32,0 (t-Bu: quart. C); 29,6 (t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.3.1.3. 2-Brom-1,3,5-trineopentylbenzol (28)[162]

(28) wurde durch Bromierung von 0,05 Mol (14,4 g) (25) mit 0,05 (8 g) Brom in Gegenwart von 0,5 g Eisenspänen erhalten.

Ausbeute : 16,5 g (90% d.Th.) Lit.-ausb.: 92% d.Th.

Fp.: 50°C Lit.-Fp.: 50-50,5°C

^{1}H-NMR (in CCl_4): 6,83 (s, 2 H); 2,82 (s, 4 H); 2,41 (s, 2 H); 0,98 (s, 18 H); 0,93 (s,9 H)

^{13}C-NMR : 139,1 ($C_{2,6}$); 136,6 (C_4); 132,4 ($C_{3,5}$); 127,5 (C_1); 49,7 (4-$\underline{C}H_2$-); 49,0 (2,6-$\underline{C}H_2$-); 33,4 (2,6-t-Bu: quart. C); 32,0 (4-t-Bu: quart. C); 29,9 (2,6-t-Bu-$\underline{C}H_3$); 29,6 (4-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.3.1.4. 2-Nitro-1,3,5-trineopentylbenzol[22]

0,04 Mol (11,5 g) (25) wurden in einer Mischung aus 20 ml Eisessig und 25 ml Acetanhydrid suspendiert und mit Hilfe einer Eis/Kochsalz-Mischung abgekühlt. 4 ml 99%ige HNO_3, 1 ml H_2O und 8 ml Eisessig wurden gemischt und unter Rühren so schnell zugetropft, daß die Innentemperatur unterhalb von 0°C blieb. Das Gemisch wurde noch 2 Std. bei 0°C gerührt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Reaktionsprogukt wurde in Wasser gegossen und das sich abscheidende, weiße Produkt abgesaugt.

Die Nitroverbindung konnte durch Umkristallisation aus Methanol in Form weißer Nadeln erhalten werden.

Ausbeute : 11,8 g (88% d.Th.) Lit.-ausb.: 77% d.Th.[22)]

Fp.: 114°C Lit.-Fp.: 113-114°C[22)]

^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) : 6,90 (s, 2 H); 2,57 (s, 4 H); 2,48 (s, 2 H); 0,93 (s, 9 H); 0,92 (s, 18 H)

^{13}C-NMR : 151,4 (C_2); 140,2 (C_5); 132,4 ($C_{4,6}$); 130,7 ($C_{1,3}$); 49,7 (5-$\underline{C}H_2$-); 44,4 (1,3-$\underline{C}H_2$-); 32,5 (1,3:t-Bu: quart. C); 32,1 (5:t-Bu: quart. C); 29,6 (1,3:t-Bu-$\underline{C}H_3$); 29,5 (5:t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.3.1.5. 2-Amino-1,3,5-tri-neopentylbenzol (29)[21)]

35,4 mMol (11,8 g) 2-Nitro-1,3,5-trineopentylbenzol wurden in einer Mischung aus 125 ml Ethanol und 250 ml Aceton gelöst und 15 g Zinkstaub hinzugegeben. Unter Rühren wurden 100 ml konz. HCl langsam zugetropft und anschließend noch weitere 3 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Die farblose Lösung wurde in überschüssige, konzentrierte wäßrige NH_3-Lösung gegossen und das sich abscheidende Öl in Ether aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen mit Na_2SO_4 und Abziehen von überschüssigem Lösungsmittel blieb ein hochviskoses, leicht gelbliches Öl zurück, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde.

Säulenlänge : 20 cm (5 cm ⌀) Adsorbens : Kieselgel
Fließmittel : Benzol

Nach einer kleinen Fraktion unumgesetzter Nitroverbindung ließ sich (29) als 2. Fraktion isolieren. (29) wurde nach Abziehen des Fließmittels aus Methanol umkristallisiert.

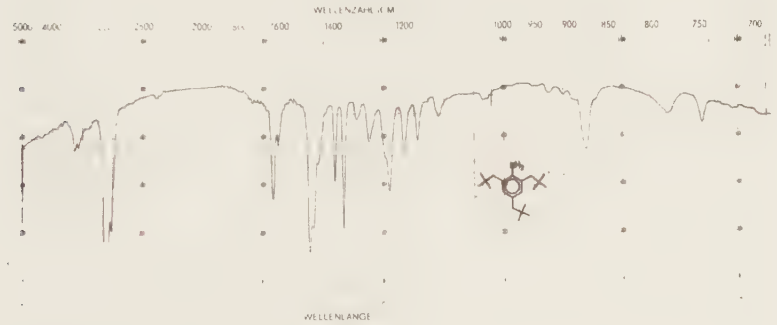
Ausbeute : 9,1 g (85% d.Th.)
Fp.: 94°C

Lit.[21)]: keine physikal. Konstanten und spektroskop. Daten angegeben

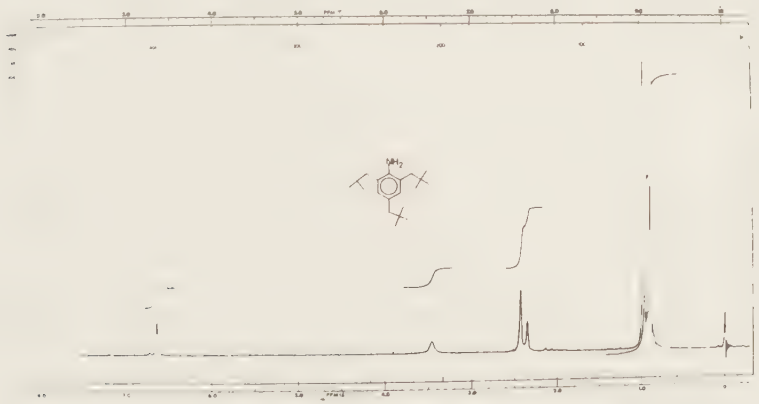
$C_{21}H_{37}N$ (303,5) Ber. C 83,10 H 12,29 N 4,61
Gef. C 83,27 H 12,52 N 4,49

MS : m/e = 303 (M^+)

IR-Spektrum :



^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) :



6,63 (s, 2 H); 3,46 (s, 2 H); 2,43 (s, 4 H);
2,35 (s, 2 H); 0,97 (s, 18 H); 0,89 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 141,4 (C_2); 132,6 ($C_{4,6}$); 128,1 (C_5);
123,9 ($C_{1,3}$); 49,6 (5-$\underline{C}H_2$); 44,9 (1,3-$\underline{C}H_2$-);
33,3 (1,3:t-Bu: quart. C); 32,0 (5:t-Bu: quart. C);
29,9 (1,3:t-Bu-$\underline{C}H_3$); 29,5 (5:t-Bu-$\underline{C}H_3$)

2.3.2. Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Trineopentyl-biphenyl (6)

2.3.2.1. Umsetzung von 2,4,6-Trineopentyl-phenyllithium (27) mit Cyclohexanon

Zu der wie in 2.1.2.2. aus 0,02 Mol (7,3 g) 2-Brom-1,3,5-trineopentylbenzol (28) und 0,04 Mol (0,28 g) Li-Pulver hergestellten Lösung von (27) in Ether wurden 0,02 Mol (2 g) Cyclohexanon in 5 ml Ether getropft und das Gemisch 24 Std. unter Rückfluß gekocht.
Das nach Aufarbeitung wie in 2.1.2.2. erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe von GC und GC/MS untersucht. Neben unumgesetztem (28) wurden ca. 60% des Kohlenwasserstoffs (25) nachgewiesen. Das gewünschte Carbinol (2,4,6-Trineopentyl-1'-hydroxy-2',3',4',5',6'-pentahydrobiphenyl) ließ sich auf diese Weise nicht gewinnen.

2.3.2.2. Umsetzung von 2-Amino-1,3,5-trineopentylbenzol (29) mit NaOH und Benzol (Gomberg-Bachmann-Reaktion[159])

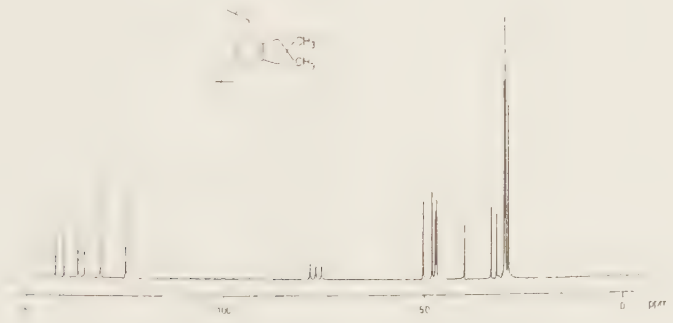
Wie in 2.1.2.1. wurden 0,03 Mol (9,1 g) (29) mit 0,03 Mol (2,1 g) $NaNO_2$ in 12 ml H_2O diazotiert und mit 12 g NaOH in 18 ml H_2O und 100 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende, braunrote, viskose Rückstand wurde säulenchromatographisch (siehe 2.1.2.1.) von teerigen Rückständen und polaren Bestandteilen befreit. Die sich im Eluat befindlichen Komponenten wurden durch erneute säulenchromatographische Trennung isoliert.
Säulenlänge : 100 cm Adsorbens : Kieselgel
Fließmittel : Petrolether 50/90

a) 2,2-Dimethyl-4,6-dineopentylindan : 0,5 g (6% d.Th.)
Fp.(aus MeOH) : 45°C (farblose Kristalle)
MS : m/e = 286 (M^+)

$C_{21}H_{34}$ (286,5) Ber. C 88,04 H 11,96
Gef. C 87,85 H 12,07

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 6,70 (s, 1 H); 6,60 (s, 1 H);
2,65 (s, 4 H); 2,40 (s, 4 H);
1,13 (s, 6 H); 0,95 (s, 18 H)

^{13}C-NMR-Spektrum :



142,7 , 140,6 , 136,9 , 135,1 (Phenyl-C : subst.) ;
131,1 , 124,6 (Phenyl-C : unsubst.) ;
50,3 , 48,1 , 47,2 , 46,9 (-$\underline{C}H_2$-) ; 39,8 , 33,2 , 31,8
(quart. C) ; 29,9 , 29,6 , 28,9 (-$\underline{C}H_3$)

b) Rote Kristalle; Fp.: 125°C
DC (n-Hexan) : Rf. = 0,4
GC (Säulentemperatur : 230°C)+) : Breiter Peak mit einer Retentionszeit von 30-40 Min., verunreinigt (ca. 20%) durch den Kohlenwasserstoff (25) und das Indanderivat.

Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung blieben ca. 5 mg der Substanz (Reinheit : ca. 95%).
MS : m/e = 602 (M^+) , intensiver (M^++ 1)-Peak (50% M^+)
Es handelt sich wahrscheinlich um 2,2',4,4',6,6'-Hexanpentylazobenzol ($C_{42}H_{70}N_2$: MG = 603,0).

2.3.2.3. Umsetzung von Anilin mit Isoamylnitrit und 1,3,5-Trineopentylbenzol (25)

0,02 Mol (1,86 g) Anilin und 10 g (25) wurden auf 80°C erhitzt. Zu der Schmelze wurden unter Rühren langsam 0,02 Mol (2,34 g) Isoamylnitrit getropft. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde auf 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde säulenchromatographisch von teerigen Bestandteilen befreit :

Säulenlänge : 50 cm (5 cm ⌀) Adsorbens : Kieselgel
Fließmittel : Petrolether 50/90°

Das farblose Eluat wurde eingeengt und die Kristallmasse wiederholt chromatographiert (siehe oben), um überschüssiges (25) von einem mittels DC und GC nachgewiesenen Reaktionsprodukt abzutrennen. Letzteres wurde zur weiteren Reinigung sublimiert (120°C/10 Torr). 2,4,6-Trineopentylbiphenyl (6) ließ sich in Form farbloser Nadeln gewinnen.

Ausbeute : 0,13 g (2% d.Th.) ; Fp.: 87-88°C

$C_{27}H_{40}$ (364,6) Ber. C 88,94 H 11,06
Gef. C 88,86 H 11,09

^{1}H- und ^{13}C-NMR : siehe Kap. II.4. ; MS : m/e = 364 (M^+)

2.4. 3,5-Di-tert.-butyl-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (31)

Zu 0,1 Mol (20,5 g) 3,5-Di-tert.-butylanilin (44) in 150 ml 1,3,5-Triisopropylbenzol wurden 0,1 Mol (11,7 g) Isoamylnitrit getropft und die Mischung 20 Std. auf 120°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen 1,3,5-Triisopropylbenzols im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand zur Entfernung der teerigen Nebenprodukte über eine kurze Kieselgelsäule (siehe 2.3.2.3.) mit Petrolether 50/90° als Fließmittel chromatographiert. Das eingeengte, farblose Eluat erstarrte zu einer Kristallmasse, aus der durch Vakuumsublimation (120°C/15 Torr) (31) in Form langer, farbloser

Prismen gewonnen werden konnte.

Ausbeute : 0,55 g (1,4% d.Th.) ; Fp.: 126°C

$C_{29}H_{44}$ (392,7) Ber. C 88,71 H 11,29
Gef. C 88,90 H 11,28

^1H- und ^{13}C-NMR : siehe Kap. II.4. ; MS : m/e = 392 (M^+)

3. Darstellung der tert.-Butylbiphenyl-Derivate

3.1. Ausgangsverbindungen

3.1.1. 3-tert.-Butylanilin (34) [133]

a) 4-tert.-Butylacetanilid (52)

Durch Friedel-Crafts-tert.-Butylierung von Acetanilid mit tert.-Butylchlorid und $AlCl_3$ in Dichlorethan wurden 60% (52) erhalten (Lit.: 81%).
Fp.: 168°C (Lit.-Fp.: 170-171°C)

b) 2-Nitro-4-tert.-butylacetanilid (53)

Bei der Nitrierung von (52) mit HNO_3 in Eisessig / Acetanhydrid entstanden 95% (53) (Lit.: 100%).
Fp.: 105°C (Lit.-Fp.: 103-106°C)

c) 2-Nitro-4-tert.-butylanilin (54)

Entfernen der Acetylgruppe mit KOH in Ethanol ergab 93% (54) (Lit.: 100%).
Fp.: 103°C (Lit.-Fp.: 102,5-105,5°C)

d) 3-Nitro-tert.-butylbenzol (55)

Die Aminogruppe in (54) wurde durch Diazotierung und Reduktion mittels Ethanol entfernt. Die Ausbeute betrug 65% (Lit.: 66%).
Kp.: 95°C/2 Torr (Lit.-Kp.: 97-99°C/2,5 Torr)

e) 3-Amino-tert.-butylbenzol (34)

Durch Reduktion der Nitroverbindung (55) mit Fe/HCl wurde (34) in 85% Ausbeute dargestellt (Lit.: 95%).
Kp.: 78-80°C/1 Torr (Lit.-Kp.: 83-84°C/2 Torr)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 6,20-7,20 (m, 4 H) ;
3,50 (s, 2 H); 1,30 (s, 9 H)

3.1.2. 3-tert.-Butyl-brombenzol (35)

(35) wurde durch Sandmeyer-Reaktion aus (34) nach einer allgemeinen Vorschrift im Organikum[157b] hergestellt :

Zu der aus 0,1 Mol (24,95 g) $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, 0,15 Mol (15,45 g) NaBr und 0,05 Mol (6,3 g) Na_2SO_3 bereiteten Suspension von CuBr in 20 ml konz. HBr wurde bei 0°C unter Rühren eine aus 0,07 Mol (10,43 g) (34) in halbkonz. HBr und 0,07 Mol (0,48 g) $NaNO_2$ dargestellte Diazoniumsalzlösung getropft. Danach wurde das Gemisch auf 90-100°C erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr festgestellt werden konnte und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben. Nach Extraktion des Wasserdampfdestillats mit Ether, Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen der Etherphase wurde im Hochvakuum destilliert. (35) ging als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute : 7,15 g (48% d.Th.)

Kp.: 50°C/0,3 Torr (Lit.-Kp.: 222-223°C/740 Torr[134])

3.1.3. 4-tert.-Butylanilin (37)[135]

Nach einer Analogvorschrift[136] wurde (37) durch Reaktion von 0,154 Mol (27,4 g) 4-tert.-Butylbenzoesäure mit 0,166 Mol (10,8 g) NaN_3 und 108 ml H_2SO_4 in 315 ml Chloroform erhalten.

Ausbeute : 18,8 g (82% d.Th.) Lit.-ausb.: 34-45% d.Th.
(3-stufiger Syntheseweg)

Kp.: 107°C/9 Torr Lit.-Kp.: 110-111°C/10 Torr

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 6,30 - 7,30 (A,A',B,B'-System, 4 H);
3,32 (s, 2 H); 1,27 (s, 9 H)

3.1.4. 3,5-Di-tert.-butylanilin (44) [136]

a) 3,5-Di-tert.-butyl-toluol (56) [137]

Die tert.-Butylierung von 0,4 Mol (36,8 g) Toluol mit 0,8 Mol (74,0 g) tert.-Butylchlorid und 0,015 Mol (2,1 g) $AlCl_3$ führte zu (56).

Ausbeute : 28,6 g (35% d.Th.) Lit.-ausb.: 52% d.Th.

Kp.: 105°C/9 Torr Lit.-Kp.: 98°C/5,7 Torr

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,13 (m, 1 H); 6,93 (m, 2 H);
2,30 (s, 3 H); 1,32 (s, 18 H)

b) 3,5-Di-tert.-butyl-benzoesäure (57) [138]

(57) wurde durch Oxydation der Methylgruppe von (56) (0,14 Mol (28,6 g)) mit 0,35 Mol (55,3 g) $KMnO_4$ erhalten.

Ausbeute : 22,9 g (70% d.Th.) Lit.-ausb.: 63% d.Th.

Fp.: 160°C (aus EtOH/H_2O) Lit.-Fp.: 161-162°C
(aus 80% EtOH)

^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) : 10,60 (s, 1 H); 8,00 (m, 2 H);
7,70 (m, 1 H); 1,38 (s, 18 H)

c) 3,5-Di-tert.-butylanilin (44)

Das Amin (44) wurde aus 0,1 Mol (22,9 g) der Carbonsäure (57) durch Umsetzung mit 0,11 Mol (7,0 g) NaN_3 und 70 ml H_2SO_4 dargestellt.

Ausbeute : 17,4 g (85% d.Th.) lit.-ausb.: 88% d.Th.

Fp.: 54°C Lit.-Fp.: 54-55°C [136]

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 6,72 (m, 1 H); 6,40 (m, 2 H);
3,37 (s, 2 H); 1,28 (s, 18 H)

3.1.5. 3,5-Di-tert.-butyl-brombenzol (46) [139]

Die Bromierung von 0,11 Mol (27,1 g) (19) mit 0,11 Mol (19,8 g) Brom und 6 g Eisenspänen führte zu (46).

Ausbeute : 19,2 g (65% d.Th.) Lit.-ausb.: 71% d.Th.

Kp.: 85°C/0,9 Torr Lit.-Kp.: 152-156°C/26 Torr

Fp.: 63°C Lit.-Fp.: 63-64°C

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,33 (s, 3 H); 1,32 (s, 18 H)

3.2. tert.-Butylbiphenyl-Derivate

3.2.1. 3-tert.-Butylbiphenyl (32)

Zu 0,05 Mol (7,45 g) 3-tert.-Butylanilin in 100 ml Benzol wurden unter Rühren 0,05 Mol (5,85 g) Isoamylnitrit getropft und die Mischung 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Benzol abgezogen und das dunkelbraune, hochviskose Reaktionsprodukt chromatographisch (20 × 5-cm-Säule / Kieselgel / Petrolether 50/90°) von teerigen Bestandteilen und farbigen Nebenprodukten befreit. Das farblose Eluat wurde eingeengt und im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute : 2,4 g (23% d.Th.)

Kp.: 98-99°C/0,35 Torr Lit.-Kp.: 105°C/0,4 Torr [163]

$C_{16}H_{18}$ (210,3) Ber. C 91,37 H 8,63
Gef. C 90,73 H 8,68

MS : m/e = 210 (M^+)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,0-7,8 (m, 9 H); 1,33 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 151,5 (C_3); 141,9 (C_1); 141,0 ($C_{1'}$); 128,7 ($C_{3',5'}$); 128,5 (C_5); 127,3 ($C_{2',6'}$); 127,0 ($C_{4'}$); 124,3 ($C_{2,4,6}$); 34,8 (t-Bu: quart. C); 31,4 (t-Bu-CH_3)

3.2.2. 4-tert.-Butylbiphenyl (33)

0,07 Mol (10,4 g) 4-tert.-Butylanilin und 0,07 Mol (9,0 g) Isoamylnitrit in 200 ml Benzol wurden wie in 3.2.1. umgesetzt und aufgearbeitet. Das eingeengte, farblose Eluat der Kieselgelsäule wurde mit wenig Methanol versetzt und die ausgefallenen, farblosen Kristalle aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 3,9 g (26% d.Th.)
Fp.: 51-52°C Lit.-Fp.: 52,2°C [163]

$C_{16}H_{18}$ (210,3) Ber. C 91,37 H 8,63
Gef. C 91,03 H 8,83

MS : m/e = 210 (M^+)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,0-7,8 (m, 9 H); 1,33 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 150,2 (C_4); 141,2 ($C_{1'}$); 138,4 (C_1); 128,7 ($C_{3',5'}$); 127,0 ($C_{2',4',6'}$); 126,8 ($C_{2,6}$); 125,7 ($C_{3,5}$); 34,5 (t-Bu: quart. C); 31,4 (t-Bu-$\underline{C}H_3$)

3.2.3. 3,5-Di-tert.-butylbiphenyl (45)

Wie in 3.2.1. wurden 0,03 Mol (6,15 g) 3,5-Di-tert.-butylanilin und 0,03 Mol (3,5 g) Isoamylnitrit in 100 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. Das eingeengte, farblose Eluat der Kieselgelsäule wurde mit wenig Methanol zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen schieden sich weiße Nadeln ab.

Ausbeute : 2,7 g (34% d.Th.)
Fp.: 65°C Lit.-Fp.: 64-65°C [164]

$C_{20}H_{26}$ (266,4) Ber. C 90,16 H 9,84
Gef. C 89,76 H 10,15

MS : m/e = 266 (M^+)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,0-7,8 (m, 8 H); 1,36 (s, 18 H)

^{13}C-NMR : 151,1 ($C_{3,5}$); 142,6 (C_1); 140,8 ($C_{1'}$); 128,7 ($C_{3',5'}$); 127,5 ($C_{2',6'}$); 127,0 ($C_{4'}$); 121,7 ($C_{2,6}$); 121,4 (C_4); 34,9 (3,5-t-Bu: quart. C); 31,6 (3,5-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

3.2.4. 3,3'-Di-tert.-butylbiphenyl (36)

Zu 0,02 Mol (0,49 g) in 10 ml trockenem Ether vorgelegtem Mg-Pulver wurde ein kleiner Teil von 0,02 Mol (4,26 g) 3-Brom-tert.-butylbenzol gegeben. Nach Anspringen der Reaktion wurde der Rest der Bromverbindung in 5 ml Ether zugetropft und anschließend das Reaktionsgemisch 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Die über Glaswolle in einen Tropftrichter filtrierte Grignard-Lösung wurde unter Rühren langsam zu einer Suspension von 0,002 Mol (0,26 g) wasserfreiem $CoCl_2$ und 0,02 Mol (0,22 g) Ethylbromid in 30 ml trockenem Ether getropft (wasserfreies $CoCl_2$ ließ sich durch azeotrope Entwässerung von 0,476 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ mit Toluol am Wasserabscheider gewinnen).
Das Gemisch färbte sich unter heftiger Reaktion schwarzblau. Nach Ende des Zutropfens wurde 1 Std. zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsprodukt wurde auf 100 ml Eiswasser gegossen und mit verd. Essigsäure neutralisiert. Die etherische Schicht wurde mit $NaHCO_3$-Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der braune Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule (20 x 5 cm ; Fließmittel : Petrolether 50/90°) von teerigen Nebenprodukten befreit und das eingeengte, farblose Eluat mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute : 1,1 g (41% d.Th.)
Kp.: 100°C/ 0,1 Torr

$C_{20}H_{26}$ (266,4)	Ber.	C	90,16	H	9,84
	Gef.	C	90,16	H	10,09

MS : m/e = 266 (M^+)

^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) : 7,3-7,8 (m, 8 H); 1,38 (s, 18 H)

^{13}C-NMR : 151,5 ($C_{3,3'}$); 141,8 ($C_{1,1'}$); 128,4 ($C_{5,5'}$);
124,5 ($C_{2,2',6,6'}$); 124,1 ($C_{4,4'}$);
34,7 (3,3'-t-Bu: quart. C); 31,4 (3,3'-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

3.2.5. 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (38)

Zu 0,01 Mol (1,54 g) Biphenyl und 0,001 Mol (0,133 g) $AlCl_3$ in 10 ml Nitromethan wurden bei Zimmertemperatur 0,05 Mol (4,63 g) tert.-Butylchlorid getropft. Nach 10 Min. Rühren wurde die Reaktion durch Hydrolyse mit 10 ml H_2O gestoppt. Die organische Phase wurde in Benzol aufgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 2,4 g (90% d.Th.)

Fp.: 128°C Lit.-Fp.: 128,6-129°C [165]

$C_{20}H_{26}$ (266,4) Ber. C 90,16 H 9,84
Gef. C 89,81 H 9,71

MS : m/e = 266 (M^+)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,4 (AA'BB'-System, 8 H); 1,33 (s, 18 H)

^{13}C-NMR vgl.[166]: 149,9 ($C_{4,4'}$); 138,2 ($C_{1,1'}$);
126,7 ($C_{2,2',6,6'}$); 125,6 ($C_{3,3',5,5'}$);
34,5 (4,4'-t-Bu : quart. C); 31,4 (4,4'-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

3.2.6. Umsetzung von 4-tert.-Butylanilin (33) mit Isoamylnitrit und tert.-Butylbenzol

Zu 0,05 Mol (7,45 g) (33) in 100 ml tert.-Butylbenzol wurden unter Rühren 0,05 Mol (5,85 g) Isoamylnitrit getropft und die Mischung 3 Std. unter Rückfluß gekocht.
Nach Abkühlen wurde überschüssiges tert.-Butylbenzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der dunkelbraune, hochviskose Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule (20 X 5cm; Fließmittel : Petrolether 50/90°) von teerigen Bestandteilen befreit. Nach Einengen des Eluats blieben 3 g eines gelblichen Öls, welches gaschromatographisch untersucht wurde. Es bestand aus 2,4'-, 3,4'- und 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl im Verhältnis 4 : 11 : 5 (insgesamt 22,5% Ausbeute). Die Komponenten wurden säulenchromatographisch getrennt :

Säulenlänge : 100 cm/3 cm ϕ
Adsorbens : aktiviertes Aluminiumoxid (siehe Kap. III.4.)
Fließmittel : Petrolether 50/90°

Die eluierten Fraktionen von 2,4'- und 3,4'-Di-tert.-butylbiphenyl wurden jeweils vereinigt, eingeengt und mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur im Hochvakuum destilliert. 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl wurde auf andere Weise (siehe 3.2.5.) einfacher erhalten und daher nicht weiter gereinigt.

a) 2,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (40)

Ausbeute : 0,3 g (2,3% d.Th.)

Kp.: 68°C/0,02 Torr

$C_{20}H_{26}$ (266,4) Ber. C 90,16 H 9,84
Gef. C 89,67 H 10,28

MS : m/e = 266 (M^+)

^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) : 6,7-7,7 (m, 8 H); 1,36 (s, 9 H); 1,19 (s, 9 H)

^{13}C-NMR : 149,3 ($C_{4'}$); 147,8 (C_2); 142,2 ($C_{1,1'}$); 132,7 , 129,6 , 127,0 , 126,5 , 124,8 , 124,0 (übrige Ring-C-Atome); 36,6 , 34,5 (2,4'-t-Bu: quart. C); 32,6 , 31,5 (2,4'-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

b) 3,4'-Di-tert.-butylbiphenyl (39)

Ausbeute : 1 g (7,5% d.Th.)

Kp.: 96°C/0,01 Torr

$C_{20}H_{26}$ (266,4)	Ber.	C 90,16	H 9,84
	Gef.	C 90,16	H 9,91

MS : m/e = 266 (M^+)

^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) : 7,3-7,8 (m, 8 H); 1,36 (s, 18 H)

^{13}C-NMR : 151,5 (C_3); 150,1 ($C_{4'}$); 140,9 (C_1); 139,1 ($C_{1'}$); 128,4 (C_5); 127,0 ($C_{2',6'}$); 125,7 ($C_{3',5'}$); 124,3 , 124,0 ($C_{2,4,6}$); 34,8 (3-t-Bu: quart. C); 34,5 (4'-t-Bu: quart. C); 31,4 (3,4'-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

3.2.7. Umsetzung von 3,5-Di-tert.-butylanilin (44) mit Isoamylnitrit und tert.-Butylbenzol

0,035 Mol (7,1 g) (44), 0,035 Mol (4,05 g) Isoamylnitrit und 100 ml tert.-Butylbenzol wurden wie in 3.2.6. umgesetzt und aufgearbeitet. Es entstanden 2,8 g (25%) einer Mischung aus 2',3,5-, 3,3',5- und 3,4',5-Tri-tert.-butylbiphenyl im Verhältnis 3 : 11 : 6. Die Komponenten wurden säulenchromatographisch getrennt (Bedingungen wie in 3.2.6.). Die eluierten Fraktionen wurden jeweils vereinigt und mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur im Hochvakuum destilliert.

a) 2',3,5-Tri-tert.-butylbiphenyl (43)

Ausbeute : 0,1 g (1% d.Th.)

Der Versuch, (43) zu destillieren, scheiterte an der zu geringen Menge. Kristallisationsversuche blieben ebenfalls erfolglos. Von der ungereinigten, wachsartigen Substanz wurde zur Identifizierung ein ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen :

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 6,8-7,7 (m, 7 H); 1,35 (s, 18 H); 1,16 (s, 9 H)

b) 3,3',5-Tri-tert.-butylbiphenyl (42)

Ausbeute : 0,9 g (8% d.Th.)

Kp.: 90°C/0,02 Torr

$C_{24}H_{34}$ (322,5) Ber. C 89,37 H 10,63
Gef. C 89,29 H 10,67

MS : m/e = 322 (M^+)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,3-7,7 (m, 7 H); 1,40 (s, 27 H)

^{13}C-NMR: 151,4 ($C_{3'}$); 151,0 ($C_{3,5}$); 142,5 (C_1); 141,6 ($C_{1'}$); 128,3 ($C_{5'}$); 124,8 , 124,7 ($C_{2;6'}$) 124,0 ($C_{4'}$); 122,0 ($C_{2,6}$); 121,3 (C_4); 35,0 (3,5-t-Bu : quart. C); 34,8 (3'-t-Bu : quart. C); 31,6 (3,3',5-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

c) 3,4',5-Tri-tert.-butylbiphenyl (41)

Ausbeute : 0,4 g (3,5% d.Th.)

Kp.: 95°C/0,02 Torr

$C_{24}H_{34}$ (322,5) Ber. C 89,37 H 10,63
Gef. C 89,01 H 10,84

MS : m/e = 322 (M^+)

^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) : 7,3-7,7 (m, 7 H); 1,38 (s, 27 H)

^{13}C-NMR : 151,0 ($C_{3,5}$); 149,9 ($C_{4'}$); 140,6 (C_1); 139,8 ($C_{1'}$); 127,2 ($C_{2',6'}$); 125,6 ($C_{3',5'}$); 121,7 ($C_{2,6}$); 121,1 (C_4); 34,9 (3,5-t-Bu : quart. C); 34,5 (4'-t-Bu : quart. C); 31,6 (3,4',5-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

3.2.8. 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butylbiphenyl (47)

0,14 Mol (0,97 g) Li-Pulver in 100 ml trockenem Ether (Li-Pulver wurde aus käuflicher 30%iger Li-Dispersion in Öl durch mehrmaliges Herauswaschen des Öls mit Ether erhalten) und 0,07 Mol (18,8 g) 3,5-Di-tert.-butyl-brombenzol wurden 5 Std. unter Rückfluß gekocht. Die graue etherische Lösung von 3,5-Di-tert.-butyl-phenyllithium wurde über Glaswolle in einen Tropftrichter filtriert und langsam unter Rühren zu einer Suspension von 0,007 Mol (0,91 g) wasserfreiem $CoCl_2$ (siehe 3.2.4.) und 0,07 Mol (7,63 g) Ethylbromid in 30 ml Ether getropft. Nach 1-stündigem Rückflußkochen wurde wie in 3.2.4. aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt. Das eingeengte Eluat erstarrte zu einer Kristallmasse. Umkristallisieren aus Methanol ergab reines (47).

Ausbeute : 4,8 g (36% d.Th.)

Fp.: 172°C Lit.-Fp.: 172,8-173,3°C [132)]

$C_{28}H_{42}$ (378,6) Ber. C 88,82 H 11,18
Gef. C 88,67 H 11,13

MS : m/e = 378 (M^+)

^{1}H-NMR (in CCl_4) : 7,1-7,5 (m, 6 H); 1,40 (s, 36 H)

^{13}C-NMR : 150,9 ($C_{3,3',5,5'}$); 142,3 ($C_{1,1'}$); 122,1 ($C_{2,2',6,6'}$); 121,2 ($C_{4,4'}$);
vgl.166)

35,0 (3,3',5,5'-t-Bu : quart. C); 31,6 (3,3',5,5'-t-Bu-$\underline{C}H_3$)

4. 2,4,7-Trinitrofluorenon-(9) [167]

0,25 Mol (45,0 g) Fluorenon-(9), gelöst in Eisessig, wurden mit einer Mischung aus 900 ml rauchender HNO_3 und 675 ml konz. H_2SO_4 nitriert.

Ausbeute : 64 g (81% d.Th.) Lit.-ausb.: 75-78% d.Th.

Fp.: 174°C Lit.-Fp.: 175,2-176,0°C

V. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit von 2,4,6-Trialkylbiphenyl-Derivaten (Alkyl = Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- und Neopentyl-) als Modellsubstanzen zum NMR-spektroskopischen Nachweis der Ringstromanisotropie des Benzolrings untersucht.
Da die o,o'-Alkylgruppen, im Gegensatz zu den p-Alkylgruppen, mehr oder weniger in den abschirmenden Bereich des diamagnetischen Anisotropiekegels des benachbarten Phenylrings ragen, läßt sich die hierdurch verursachte Hochfeldverschiebung $\Delta\delta$ der o,o'-Alkylprotonensignale im ^{1}H-NMR-Spektrum für eine experimentelle Prüfung von theoretischen $\Delta\delta$-Werten heranziehen.
Sowohl Johnson und Bovey als auch Haigh und Mallion berechneten, von unterschiedlichen theoretischen Ansätzen ausgehend, den Einfluß des diamagnetischen Ringstroms von Benzol auf die chemische Verschiebung von Protonen an verschiedenen geometrischen Orten im Bereich des Benzolrings und stellten die $\Delta\delta$-Werte in Tabellenform (Zylinderkoordinaten) dar.

Um die geometrische Lage der "Monitorprotonen" genauer zu fixieren, wurden Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messungen durchgeführt. Es ließen sich jedoch nur temperaturabhängige Veränderungen von $\Delta\delta$(o,o'-p) beobachten.
Die experimentellen $\Delta\delta$-Werte liegen, je nach Verbindung und Meßtemperatur, zwischen +0,20 und +0,45 ppm. Eine Ausnahme stellen die Neopentyl-Methylenprotonen dar. Der beobachtete Wert liegt mit +0,05 ppm unerwartet niedrig, was auf den sterischen Einfluß der o,o'-Neopentyl-tert.-Butylgruppen zurückzuführen sein muß.
Die Werte von Johnson und Bovey zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, während die Werte von Haigh und Mallion den Ringstrombeitrag durchschnittlich um den Faktor 3 zu niedrig bewerten.
In den ^{13}C-NMR-Spektren der Modellsubstanzen beobachtete $\Delta\delta$-Werte entsprechender Alkyl-C-Atome lassen sich nicht mit einem Ringstromanisotropieeffekt erklären.

Bei der im zweiten Teil der Arbeit durchgeführten Friedel-Crafts-tert.-Butylierung von Biphenyl mit tert.-Butylchlorid in Schwefelkohlenstoff, Nitromethan oder Cyclohexan unter Verwendung von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ als Katalysatoren entstanden folgende Reaktionsprodukte :

3-, 4-Mono-, 3,5-, 3,3'-, 3,4'-, 4,4'-Di-, 3,3',5-, 3,4',5-Tri- und 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butylbiphenyl

Die Identität der Verbindungen wurde durch GC-MS-Messungen sowie Synthesen der vermuteten Substanzen gesichert. Verschiedene Reaktionsprodukte gaben Anlaß, nach geeigneten chromatographischen Verfahren zur Trennung von Alkylbiphenyl-Isomerengemischen in präparativem Maßstab zu suchen. Durch Anwendung von aktivierten oder imprägnierten Adsorbentien ließen sich einige Trennprobleme erfolgreich bewältigen.

Die tert.-Butylierungs-Reaktionen wurden gaschromatographisch untersucht.
Eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit zeigte sich nur bei Verwendung von $AlCl_3$ als Katalysator. Während die Reaktion in Schwefelkohlenstoff oder Cyclohexan zunächst, unter kinetischer Kontrolle, zu den p-substituierten Produkten führt, nimmt deren Anteil im weiteren Reaktionsverlauf ab, bis die m- und m,p'-substituierten tert.-Butylbiphenyle schließlich im Überschuß vorliegen.
In Nitromethan dagegen entstehen hauptsächlich die p-substituierten Derivate, deren Anteil im Verlauf der Reaktion gleichmäßig zunimmt.
In Gegenwart von $FeCl_3$ als Katalysator ist kein nennenswerter Lösungsmitteleinfluß zu beobachten. Sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Nitromethan entstehen nur die p-substituierten tert.-Butylbiphenyle.

VI. Literaturverzeichnis

1) K.S. Krishnan, Nature 130, 698 (1932).
2) L. Pauling, J. Chem. Phys. 4, 673 (1936).
3) C.E. Johnson und F.A. Bovey, J. Chem. Phys. 29, 1012 (1958).
4) C.W. Haigh und R.B. Mallion, Org. Magn. Reson. 4, 203 (1972).
5) M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969).
6) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971).
7) B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, Chem. Ber. 109, 1184(1976).
8) F. Hack, Dissertation, Universität Tübingen 1974.
9) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem. Ber. 109, 833 (1976).
10) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem. Ber. 111, 1323 (1978).
11) M. Beyer, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1975.
12) G. Märkl und A. Merz, Tetrahedron Lett. 1971, 1269.
13) K. Dimroth und W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968).
14) W. Rundel, Chem. Ber. 102, 374 (1969).
15) R. Weiß und K. Woidich, Mh. Chem. 46, 453 (1925).
16) F. Mayer und R. Schiffner, Ber. Deut. Chem. Ges. 65, 1337 (1932).
17) I. R. Sherwood, W. F. Short und R. Stansfield, J. Chem. Soc. 1932, 1832.
18) G. Westermayer, unveröffentlicht.
19) P. Martinson und J. Márton, Acta Chem. Scand. 22, 2382 (1968).
20) P. Martinson, Acta Chem. Scand. 23, 751 (1969).
21) P. Martinson, Acta Chem. Scand. 22, 1357 (1968).
22) K. Olsson, Acta Chem. Scand. 26, 3555 (1972).
23) E. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 305, 289 (1899).
24) F. Hack, unveröffentlicht.
25) K. Zeitz, unveröffentlicht.
26) J.I.G. Cadogan, J. Chem. Soc. 1962, 4257.

27a) G.B. Robertson, Nature 191, 593 (1961).
b) J. Trotter, Acta Crystallogr. 14, 1135 (1961).
c) A. Hargreaves und S. H. Rivi, Acta Crystallogr. 15, 365 (1962).
28) T.K. Halstead, H.W. Spiess und U. Haeberlein, Mol. Phys. 31, 1569 (1976).
29a) S.C. Wallwork und H.M. Powell, Nature 167, 1072 (1951).
b) N.A. Akhmed, M.S. Farag und A. Amin, Zh. Strukt. Khim. 12, 728 (1971).
30) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1340 (1959).
31) G. Casalone, A. Garezzotti und M. Simonetta, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 342.
32) E.G. Bonstra, Acta Crystallogr. 16, 816 (1963).
33) G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli und M. Simonetta, Acta Crystallogr. B 25, 1741 (1969).
34) G. Häfelinger und J. Strähle, Z. Naturforsch. B 31, 1155 (1976).
35) A. Almenningen und O. Bastiansen, Kgl. Danske Norske Videnskab Selskab Skrifter 4, 1 (1958).
36) N.N. Neronova, Zh. Strukt. Khim. 9, 147 (1968).
37) A. Almenningen, A. O. Hartmann und H.M. Seip, Acta Chem. Scand. 22, 1013 (1968).
38) C. Rømming, H.M. Seip und I.M. Aanesen Øymo, Acta Chem. Scand. A 26, 507 (1974).
39) K. Zeitz, H. Oberhammer und G. Häfelinger, Z. Naturforsch. B 32, 420 (1977).
40) W. Niederberger, P. Diehl und L. Lunnazzi, Mol. Phys. 26, 571 (1973).
41) L.D. Field, S. Sternhell und A.S. Tracey, J. Am. Chem. Soc. 99, 5249 (1977).
42) A. d'Annibale, L. Lunnazzi, A.C. Boicelli und D. Macciantelli, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1396.
43) L. Lunnazzi und D. Macciantelli, Gazz. Chim. Ital. 105, 657 (1975).
44) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1350 (1959).
45) B. Tinland, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 25, 111 (1968).
46) A. Unanue und P. Bothorel, Bull. Soc. Chim. France 1966, 1640.

47) K. Möbius, Z. Naturforsch. A 20, 1117 (1965).
48) R.J. Kurland und W.B. Wise, J. Am. Chem. Soc. 86, 1877 (1964).
49) R.G. Mayo und J.H. Goldstein, Mol. Phys. 10, 301 (1966).
50) N. Boden, J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, Mol. Phys. 8, 467 (1964).
51) J.Y.H. Chan, C.G. Le Fèvre und R.J.W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. 1959, 2666.
52) C.L. Cheng, D.S.N. Murthy und G.L.D. Ritchie, Trans. Faraday Soc. 1972, 1679.
53) V.J. Eaton und D. Steele, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, 1601.
54) J.P.Maier und D.W. Turner, Faraday Discussions 54, 149 (1972).
55) G. Casalone, C. Mariani, A. Magnoli und M. Simonetta, Mol. Phys. 15, 339 (1968).
56) H.J. Hoffmann, H.J. Köhler, K. Thieroff und P. Uhlmann, J. prakt. Chem. 316, 659 (1974).
57) A. Imamura und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5379 (1968).
58) I. Fischer-Hjalmars, Tetrahedron 19, 1805 (1963).
59) A. Golebiewski und A. Parczewski, Z. Naturforsch. A 25, 1710 (1970).
60) B. Tinland, J. Mol. Struct. 3, 161 (1969).
61) B. Tinland, Theor. Chim. Acta 4, 452 (1968).
62) O. Gropen und H.M. Seip, Chem. Phys. Lett. 11, 445 (1971).
63) A. Tajiri, S. Tagaki und M. Hatano, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1067 (1973).
64) D. Perahia und A. Pullmann, Chem. Phys. Lett. 19, 73 (1973).
65) J. Almlöf, Chem. Phys. 6, 135 (1974).
66) M. Nakamura, M. Ōki und H. Nakanishi, J. Am. Chem. Soc. 95, 7169 (1973).
67) J. E. Anderson und D.I. Rawson, Chem. Commun. 1973, 830.

68) M. Nakamura, M. Ōki, H. Nakanishi und O. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 2415 (1974).
69) A. Mannschreck und L. Ernst, Chem. Ber. 104, 228 (1971).
70) B. Miller und K. Lai, Tetrahedron Letters 1971, 2957.
71) R.E. Carter und J. Márton, Acta Chem. Scand. 24, 195, (1970).
72) P. Martinson, Acta Chem. Scand. 26, 3529 (1972).
73) P. Martinson, Acta Chem. Scand. 26, 3568 (1972).
74) B. Nilsson, R.E. Carter, K.-I. Dahlqvist und J. Marton, Org. Magn. Res. 4, 95 (1972).
75) B. Nilsson, P. Martinson, K. Olsson und R.E. Carter, J. Am. Chem. Soc. 95, 5615 (1973).
76) B. Nilsson und T. Drakenberg, Org. Magn. Res. 6, 155 (1974).
77) B. Nilsson, P. Martinson, K. Olsson und R.E. Carter, J. Am. Chem. Soc. 96, 3190 (1974).
78) R.E. Carter, B. Nilsson und K. Olsson, J. Am. Chem. Soc. 97, 6155 (1975).
79) E. Dahlberg, R.E. Carter und K. Olsson, Acta Chem. Scand. B 30, 37 (1976).
80) F. London, J. Phys. Radium 8, 397 (1937).
81) J.A. Pople, J. Chem. Phys. 24, 1111 (1956).
82) L. Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, S. 209, W.A. Benjamin, New York, 1966.
83) J.S. Waugh und R.W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc. 79, 846 (1957).
84) J.I. Musher, J. Chem. Phys. 43, 4081 (1965).
85) R. Mc Weeny, Mol. Phys. 1, 311 (1958).
86) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
87) P.J. Garratt und P. Vollhardt, Aromatizität, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
88) C. Haddon, V.R. Haddon und L.M. Jackman, Fortschritte der chemischen Forschung 16, 103 (1971).
89) I.C. Calder, P.J. Garratt und F. Sondheimer, Chem. Commun. 1967, 41.

90) J.A. Pople und K.G. Untch, J. Am. Chem. Soc. 88, 4811 (1966).
91) H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973).
92) R. du Vernet und V. Boekelheide, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 8, 2961 (1974).
93) H.-O. Kalinowski, W. Lubosch und D. Seebach, Chem. Ber. 110, 3733 (1977).
94) V.A. Koptyug, A.I. Rezvukhin, A.P. Krysin und I.S. Isaev, Zh. Strukt. Khim. 8, 622 (1967).
95) H.-D. Eβwein und G. Häfelinger, Z. Naturforsch. B 33, 1026 (1978).
96) Y. Nomura und Y. Takeuchi, J. Chem. Soc. 1970 B, 956.
97) H. Keller, E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. 108, 1371 (1977).
98) C. Friedel und J.M. Crafts, Compt. rend. 85, 74 (1877).
99) G.A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Interscience Publishers, New York, London 1963.
a) Bd. I, S. 300
100) P. Adam, Ann. Chim. Phys. 15, 224 (1888).
101) R. Michel, Dt. Pat. 550 494 (1927).
102) D. Bodroux, Ann. Chim. 11, 511 (1929).
103) L.F. Martin und G.H. Coleman, U.S. Pat. 1 969 984 (1934).
104) A.V. Grosse, J.M. Mavity und V.N. Ipatieff, J. Org. Chem. 3, 448 (1938).
105) F.B. Smith und H.W. Moll, U.S. Pat. 2 263 448 (1942).
106) Ng. Ph. Buu-Hoï und P. Cagniant, Compt. rend. 216, 381 (1943).
107) P. Cagniant, A. Deluzarche und G. Chaletus, Compt. rend. 224, 1064 (1947).
108) G.H. Coleman und R.H. Rigterink, U.S. Pat. 2 617 837 (1950).
109) S.V. Zavgorodnii und M.M. Gostev, Soviet Research in Catalysis VI, 187 (1954).
110) I.A. Romadane und V.K. Berzinya, Zhur. Obscheĭ Khim. 25, 282 (1955).

111) I.A. Romadane und T.I. Rendel, Zhur. Obscheĭ Khim. 26, 202 (1956).
112) I.A. Romadane, Zinatniskie Raksti 14, 49 (1957).
113) A.A. Levine und O.W. Cass, Brit. Pat. 497 284 (1957).
114) S.V. Zavgorodnii und V.I. Sidel'nikova, Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. 118, 9 (1958).
115) Sh.T. Akhmedov, G.Yu Gadzhiev und R. Akhmedova, Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ. 1961, 73.
116) Sh.T. Akhmedov und G.Yu Gadzhiev, Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ. 1961, 83.
117) Sh.T. Akhmedov, G.Yu Gadzhiev, A.A. Mamedov und M.M. Aliev, Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ. 1962, 11.
118) Sh.T. Akhmedov und G.Yu Gadzhiev, Azerb. Khim. Zh. 1962, 39.
119) Sh.T. Akhmedov, G.Yu Gadzhiev und M.A. Salimov, Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ. 1962, 65.
120) E.B. Babin und A.A. Kuz'menkov, Zh. Prikl. Khim. 40, 1123 (1967).
121) N.S. Kozlov, A.G. Klein und L.V. Kiseleva, Zh. Prikl. Khim. 1969, 2863.
122) K. Hyska, Chem. Prum. 21, 264 (1971).
123) S.D. Mekhtiev, N.M. Indyukov und A.A. Kudinov, Azerb. Khim. Zh. 1972, 3.
124) A.A. Kudinov, N.M. Indyukov und S.D. Mekhtiev, Azerb. Khim. Zh. 1974, 23.
125) A.A. Kudinov und N.M. Indyukov, Azerb. Khim. Zh. 1974, 30.
126) D.B. Priddy, Ind. Eng. Chem. 1969, 239.
127) B.D. Zaitsev, A.V. Kozhevnikov und A.S. Muchnik, Zh. Org. Khim. 12, 2158 (1976).
128) G. Olah und J.C. Lapierre, J. Org. Chem. 31, 1271 (1966).
129) H.C. Brown und A.H. Neyens, J. Am. Chem. Soc. 84, 1242 (1962).
130) D.H. Smith, Anal. Chem. 47, 1176 (1975).
131) M.S. Kharasch und E.K. Fields, J. Am. Chem. Soc. 63, 2316 (1941).

132) K. Ishizu, Y. Inui, K. Mukai, H. Shikata und H. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3956 (1970).
133) M. S. Carpenter, W.M. Easter und T.F. Wood, J. Org. Chem. 16, 586 (1951).
134) C.S. Marvel, H.W. Johnston, J.W. Meier, T.W. Mastin, J. Whitson und C.M. Himel, J. Am. Chem. Soc. 66, 914 (1944).
135) C. Rüchardt und S. Eichler, Chem. Ber. 95, 1930 (1962).
136) J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P.E. Verkade, H. Visser und B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 1327 (1956).
137) J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P.E. Verkade und B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 301 (1956).
138) W. van Hartingsveldt, P.E. Verkade und B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 349 (1956).
139) P.D. Bartlett, M. Roha und R.M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. 76, 2349 (1954).
140) F. Geiss, H. Schlitt, F.J. Ritter und W.M. Weimar, J. Chromatog. 12, 469 (1963).
141) E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, Tetrahedron Lett. 1965, 423.
142) H. Kessler und E. Müller, J. Chromatog. 24, 469 (1966).
143) M. Orchin und E.O. Woolfolk, J. Am. Chem. Soc. 68, 1727 (1946).
144) A. Berg und J. Lam, J. Chromatog. 16, 157 (1964).
145) R.G. Harvey und M. Halonen, J. Chromatog. 25, 294 (1966).
146) M. Franck-Neumann und P. Jössang, J. Chromatog. 14, 280 (1964).
147) V. Libíčková, M. Stuchlík und L. Krasnec, J. Chromatog. 45, 278 (1969).
148) C.E. Castro, L.J. Andrews und R.M. Keefer, J. Am. Chem. Soc. 80, 2322 (1958).
149) Å. Bergman, R. Göthe und C.A. Wachtmeister, J. Chromatog. 123, 231 (1976).
150) L. Van Geet, Anal. Chem. 40, 2227 (1968), 42, 679 (1970).

151) J.F. Norris und A.W. Olmsted, Org. Synth., Coll. Vol. I, 144 (1932).

152) J.M.A. Baas, H. v.Bekkum, M.A. Hoefnagel und B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1110 (1969).

153) J. Burgers, M.A. Hoefnagel, P.E. Verkade, H. Visser und B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 522 (1958).

154) H. Kessler und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 67 (1967).

155) E.E. Betts und L.R.C. Barclay, Can. J. Chem. 33, 1768 (1955).

156) K.N. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 59, 1982 (1937).

157) Organikum, 9. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1970)
a) S. 554 ff. b) S. 591

158) H.J. Dauben jr., L.R. Honnen und K.M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).

159) M. Gomberg und W.E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 46, 2339 (1924).

160) W.A. Gibbons und V.M.S. Gil, Mol. Phys. 9, 167 (1965).

161) W.A. Mosher und J.C. Cox jr., J. Am. Chem. Soc. 72, 3701 (1950).

162) J. Márton und P. Martinson, Acta Chem. Scand. 23, 3187 (1969)

163) J.I.G. Cadogan, D.H. Hey und G.H. Williams, J. Chem. Soc. 1954, 3352.

164) R.A. Finnegan und D. Knutson, Chem. Ind. 1965, 1837.

165) M.D. Curtis und A.L. Allred, J. Am. Chem. Soc. 87, 2557 (1965).

166) H. Hasegawa, M. Imanari und K. Ishizu, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1153 (1972).

167) M. Orchin, L. Reggel und E.O. Woolfolk, J. Am. Chem. Soc. 69, 1225 (1947).

LEBENSLAUF

13. 4. 1949	Geburt in Leonberg
1956 - 1960	Volksschule in Esslingen
1960 - 1968	Georgii-Gymnasium in Esslingen mit Abschluß Abitur
1968 - 1975	Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen mit Abschluß Diplom
Januar 1976 bis Oktober 1978	Experimenteller Teil der Dissertation "Synthese sterisch gehinderter Alkylbiphenyle als Modellsubstanzen zum NMR-spektroskopischen Nachweis von Ringstromanisotropieeffekten und systematische Untersuchung der tert.-Butylierung von Biphenyl" am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger

Meine akademischen Lehrer waren

Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack und die Herren Professoren E. Bayer, E. Breitmaier, G. Häfelinger, H.P. Hagenmaier, G. Jung, H. Krüger, G. Kortüm, W. Kraus, E. Lindner, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Pauschmann, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff, W. Schweitzer, F. Seelig, H. Stegmann, H. Suhr, E. Stumpp, W. Voelter und W. Zeil.